E 1446

REVISTA DE CHIMIE

7

IULIE 1965
Vol. 16, p. 273—342

★

BUCUREȘTI
ROMÂNIA

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

Contents

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1885

D. GOIDEA,
The scientific research, an important factor of the chemical industry development 273

C. SAVA,
The tasks of the Chemical Works Borzeşti as part of the Directives of the IX-th Congress of the Rumanian Communist Party 275

N. GRĂDINARU,
Achievements and prospects 276

I. BOTEZ,
For a high production of nitrogen fertilizers 277

A. BANU,
Achievements at the chemical fertilizer Works Valea Călugărească 279

N. MURGU,
Some aspects concerning the quality improvement of exported chemical products 281

I. VELEA, M. KLANG, T. VEXLER, D. CORNILESCU and N. DUINEA
Contributions to the stabilization of vinyl polymers by means of metallic soaps. Note I. 285

N. CIOC, I. MANU and EL. BĂLĂNESCU,
The preparation and utilization of complex fertilizers with slowly assimilable N (ureoform-phosphoric) 291

K. WINNACKER,
Development tendencies of the chemical industry 293

A. PAVEL,
The calculus of the optimum layer height in the case of heat exchangers with monostored and multistored fluidified layers 301

A. MĂNCIULESCU,
Some problems concerning the designing of high-capacity urea lines 303

FL. BUNUŞ,
The radiochemical determination of some cross sections in nuclear reactions from wolfram targets with rapid neutrons (14.5 MeV) 313

E. GROU,
Contributions to the determination of low simazine and atrazine quantities in soil 316

LABOUR PROTECTION

V. GALEA, E. T. BÎRSAN and I. URAY,
The decontamination of waters containing ^{90}Sr and ^{90}Y with gypsum and bentonites 318

BRIEF REPORTS .....

GR. POPA, D. CRUCERU, GH. BAIULESCU and C. GREFF,
The amperometric determination of Zr (IV) by means of a new azopyrazolonic derivative 321

D. POPESCU and M. VAENI,
Contributions to the determination of the Tricolaval pills 321

H. BERAL, V. GAMENTHY and I. BUCUR,
The determination of 5-chloro-benzoxazolinone in Paraflex tablets 322

A. WOHL,
A nomogram for oleum dilution 323

CHRONICLE 324
ECONOMIC NEWS 324
DOCUMENTATION 330
NEW BOOKS 340

I. Velea, M. Klang, T. Vexler, D. Cornilescu and N. Duinea: **Contributions to the stabilization of vinyl polymers by means of metallic soaps. Note I.**

The influence of the non-saturation degree of the fat acids from metallic soaps on the thermic stability of vinyl polychloride is followed.

Some indications are given concerning the possibilities of turning to account the manufacturing sebacic acid.

As concerns the methods of estimating the thermic stability of PVC it is considered that the ISO method (HCl detection with Congo red) does not represent a sufficient estimation means.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 285

D.C. 678.743.22.04; 661.8.75 : 66.022.38

N. Cioc, I. Manu and El. Bălănescu: **The preparation and utilization of complex fertilizers with slowly assimilable N (ureoform-phosphoric).**

The preparation method of the complex fertilizer with slowly assimilable N and phosphorus is described. The variation in the molar ratio urea/formaldehyde/P, and in temperature is studied in order to establish the optimum yield condition. The cooling of the reaction product to 10−12°C is shown to determine an yield increase of 12−16%.

The acid medium required by the reaction is achieved by adding industrial superphosphate. The product contains: 32% slowly assimilable N and 2−3% soluble P_2O_5.

The vegetation tests using winter wheat and strongly sandy soil led to better results as compared to ammonium nitrate.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 291

D.C. 631.893.12 : 631.841.7

A. Pavel: **The calculus of the optimum layer height in the case of heat exchangers with monostored and multistored fluidified layers.**

A method of calculating the height of the layer in non-fluidified state is presented as well as its basic technical and economic considerations. The layer height calculated by this method ensures a high efficiency of heat exchangers and a hydraulic resistance not exceeding the value corresponding to the most advantageous exploitation.

The cases in which the installation of heat exchangers with fluidified layers is considered suitable have also been established.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 301

D.C. 536.24.001.13 : 66.096.5

Fl. Bunuş: **The radiochemical determination of some cross sections in nuclear reactions from wolfram targets with rapid neutrons (14.5 MeV).**

A radiochemical study based on the activation technique has been carried out for determining some cross sections in nuclear reactions with rapid neutrons (14.5 MeV). The nuclear reaction $D + T$ has been chosen as a neutron source. After being accelerated in a Cockroft-Walton installation, the deuterons hit tritiated titanium or zirconium targets. The nuclear reaction ^{56}Fe (np) ^{56}Mn has been chosen as a neutron flux monitor.

Nuclear reactions of the (np), (nd), $(n\alpha)$ types in wolfram targets have been investigated and a specific chemical method for separating the respective elements (W, Ta, Hf) has been worked out.

The activity measurements have been made by means of a proportional window counter with calibrated flowing gas as compared with a 4π counter with flowing gas (proportional). The results obtained are interpreted.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 313

D.C. 539.185 : 546.78

E. Grou: **Contributions to the determination of low simazine and atrazine quantities in soil.**

The description is given of a colorimetric method for the microdetermination of chloralkyl-amino-*s*-triazinic herbicides (simazine, atrazine, propazine and trietazine) based on the reaction between the glutaconic aldehyde resulted from the reaction of these compounds with pyridine and the barbituric acid in the presence of the glacial acetic acid. The violet red colouring obtained is very stable and less influenced by impurities than the yellow one obtained from the pyridine reaction.

The method can be used to determine these substances directly in soil extracts without requiring any previous purification.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 316

D.C. 632.954 : 545.81

V. Galea, E. T. Bîrsan and I. Uray: **The determination of waters containing ^{90}Sr and ^{90}Y with gypsum and bentonites.**

The decontaminating capacities of raw gypsum, commercial superphosphate and some indigenous bentonites have been studied. The experiments carried out took into consideration the added quantity of decontaminating agent, the different proportions of mixtures involving two decontaminating agents, the presence of salts normally found in surface waters and the *p*H. A good yield is obtainable with raw gypsum especially if water is also subjected to fluorination. As concerns the bentonites, it is preferable to work with two-bentonite mixtures.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 318

D.C. 628.54 : 546.42.02 : 546.641.02

Gr. Popa, D. Cruceru, Gh. Baiulescu and C. Greff: **The amperometric determination of Zr (IV) by means of a new azopyrazolonic derivative.**

A new azopyrazolonic dye namely the dissodic salt of the 3-methyl-5-oxo-1-phenyl-2-pyrazoline-4-ilazo-2'-(6',8'-naphtalenedissulphonic) acid is suggested as a reactant for the amperometric determination of Zr (IV).

The method described allows the determination of zirconium between the limits of 0.2−4 mg. The maximum error of the determinations is 3.5%.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 321

D.C. 546.831.04 : 545.38

Содержание

Д. ГОЙДЯ,
Научное исследование — важный фактор развития химической промышленности 273

К. САВА,
Задачи Хумического комбината Борзешть в рамках Директив IX Съезда Румынской Коммунистической Партии 275

Н. ГРЭДИНАРУ,
Достижения и перспективы 276

И. БОТЕЗ,
Всемерно повысить выпуск азотных удобрений 277

А. БАНУ,
Претворение в жизнь Директив IX Съезда РКП на заводе химических удобрений в Валя Кэлугэряска 279

Н. МУРГУ,
Ряд аспектов в связи с качественным улучшением экспортируемых химических продуктов 281

И. ВЕЛЯ, М. КЛАНГ, Т. ВЕКСЛЕР, Д. КОРНИЛЕСКУ,
К вопросу стабилизации виниловых полимеров металлическими мылами. Заметка I. 285

Н. ЧОК, И. МАНУ и Е. БЭЛЭНЕСКУ,
Приготовление и использование медленно ассимилируемого комплексного азотного удобрения: фосфорный уреоформ 291

К. ВИННАКЕР,
Тенденции в развитии химической промышленности 293

А. ПАВЕЛ,
Расчет оптимальной высоты слоев в случае теплообменников с кипящими одноэтажными и многоэтажными слоями 301

А. МЭНЧУЛЕСКУ,
Вопрос проектирования высокопроизводительных линий для выпуска мочевины 303

Ф. БУНУШ
Радиохимическое определение ряда эффективных секций в ядерных реакциях на вольфрамовых мишенях с быстрыми нейтронами (14,5 Мэв) 313

Е. ГРОУ,
К вопросу определения малых количеств симазина и атразина в почве 316

ОХРАНА ТРУДА

В. ГАЛЯ, Е. Т. БЫРСАН и И. УРАЙ,
Обеззараживание вод, содержащих ^{90}Sr и ^{90}Y гипсом и бентонитами. 318

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. ПОПА, Д. КРУЧЕРУ, Г. БАЮЛЕСКУ и К. ГРЕФФ,
Амперометрическое определение Zr (IV) новым азопиразолоновым производным 321

Д. ПОПЕСКУ и М. ВАЕНЬ,
К вопросу определения препарата Триколавал в драже 321

Х. БЕРАЛ, В. ГАМЕНЦИ и И. БУКУР,
Определение 5-хлоро-бензоксазолинона в таблетках Парафлекса 322

А. ВОЛЬ,
Номограмма для разбавления олеума 323

ХРОНИКА 324
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 324
ДОКУМЕНТАЦИЯ 330
НОВЫЕ КНИГИ 340

И. Веля, М. Кланг, Т. Векслер, Д. Корнилеску: **К вопросу стабилизации виниловых полимеров металлическими мылами. Заметка I.**

Рассматривается влияние степени ненасыщения жирных кислот в металлических мылах на тепловую устойчивость полихлорвинила.
Показаны возможности высококачественного использования монокарбоновых кислот, получаемых как побочный продукт при производстве себациновой кислоты.
В отношении оценки тепловой устойчивости полихлорвинила считается, что метод ИЗО (выявление HCl Конго красным) не является удовлетворительным способом оценки.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 285
Д.К. 678.743,22.04 : 661.8.75 : 66.022.38

Н. Чок, И. Ману и Е. Бэлэнеску: **Приготовление и использование медленно ассимилируемого комплексного азотного удобрения: фосфорный уреоформ.**

Описывается метод приготовления комплексного удобрения с медленно ассимилируемым азотом и фосфором. Изучается изменение молярного соотношения мочевина (формальдегид), фосфор, температура, в целях установления условий, определяющих оптимальный выход. Указывается, что в результате охлаждения продукта реакции до 10—12°C, выход увеличивается на 12—16%.
Кислая среда, необходимая для проведения реакции, осуществляется добавлением технического суперфосфата. Продукт содержит 32% медленно ассимилируемого азота и 2—3% растворимой P_2O_5.
Опыты проведенные на культурах с использованием озимой пшеницы и почвы содержащей высокий процент песка, привели к лучшим результатам по сравнению с азотатом аммония.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 291
Д.К. 631.893.12 : 631.841.7

А. Павел: **Расчет оптимальной высоты слоев в случае теплообменников с кипящими одноэтажными и многоэтажными слоями.**

Приводится метод расчета высоты слоя в некипящем состоянии, основанный на ряде технико-экономических соображений. Высота слоя, рассчитанная этим методом, обеспечивает высокую эффективность теплообмена и гидравлическое сопротивление, не превышающее соответствующую величину при эксплуатации в оптимальных условиях.
Далее определяется область, в которой применение теплообменников с кипящими слоями имеет известное преимущество.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 301
Д.К. 536.24.001.13 :66.096.5

Ф. Бунуш: **Радиохимическое определение ряда эффективных секций в ядерных реакциях на вольфрамовых мишенях с быстрыми нейтронами (14,5 Мэв).**

Проведено радиохимическое исследование по определению эффективных секций в ядерных реакциях с быстрыми нейтронами (14,5 Мэв), основанное на технике активирования. В качестве нейтронного источника выбрана ядерная реакция $D+T$. Дейтроны ускорялись на установке Кокрофта — Вальтона и затем ударяли по титановым или циркониевым, обработанным тритием мишеням. Для проведения потока нейтронов была использована ядерная реакция $^{56}Fe(n,p)^{56}Mn$.
Исследованы ядерные реакции типа (np), (nd), $(n\alpha)$ в вольфрамовых мишенях и разработан специфический химический метод разделения соответствующих элементов (W, Ta, Hf). Измерения активностей, проведены на оснащенном окном счетчике, пропорционально протекающему газу, откалиброванном по сравнению со счетчиком 4π с протекающим газом (пропорциональным). Дается интерпретация полученных результатов.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 313
Д.К. 539.185 :546.78

Е. Гроу: **К вопросу определения малых количеств симазина и атразина в почве.**

Дается описание колориметрического метода микроопределения хлоралкил-амино-*s*-триазиновых гербицидов (симазин, атразин, пропазин и триэтазин), основанного на реакции между глутаконовым альдегидом, получаемым в результате реакций этих соединений с пиридином и барбитуровой кислотой в присутствии ледяной уксусной кислоты. Получаемая красно-фиолетовая окраска является весьма устойчивой, подвергаясь меньшему влиянию примесей по сравнению с желтой окраской, образующейся при реакции с пиридином.
Метод может быть применен при определении этих веществ непосредственно на почвенных экстрактах, без необходимости их предварительной очистки.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 316
Д.К. 632.954:545.81

В. Галя, Е. Т. Бырсан и И. Урай: **Обеззараживание вод, содержащих ^{90}Sr и ^{90}Y гипсом и бентонитами.**

Исследована обеззараживающая способность сырого гипса, технического суперфосфата и ряда местных бентонитов. Опыты проводились в зависимости от количества добавляемого обеззараживающего агента, различных пропорций смеси состоящей из двух обеззараживающих агентов, наличия солей, находящихся в обычных условиях в поверхностных водах и от *p*H. Хорошие результаты получаются при применении сырого гипса, особенно в случае, если вода подвергается также фторированию. При применении бентонитов следует отдавать предпочтение смеси, состоящей из двух видов бентонита.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 318
Д.К. 628.54 : 546.42.02 : 546.641.02

Г. Попа, Д. Кручеру, Г. Баюлеску и К. Грефф: **Амперометрическое определение Zr (IV) новым азопиразолоновым производным.**

Предлагается новый азопирозолоновый краситель, а именно двухнатриевая соль 3-метил-5-оксо-1-фенил-2-пиразолин-4-илазо-2'-(6',8'-нафтален-дисульфоновой) кислоты в качестве реактива для амперометрического определения Zr (IV).
Предлагаемый метод позволяет определять цирконий в пределах 0,2—4 мг. Максимальная погрешность определений составляет 3,5%.

Rev. Chim. **16**, 7. p. 321
Д.К. 546.831.01 : 545.38

Inhalt

D. GOIDEA,
Die wissenschaftliche Forschung — ein wichtiger Faktor der Entwicklung der chemischen Industrie 273

C. SAVA,
Die Aufgaben des chemischen Kombinates Borzești im Rahmen der Direktiven des IX. Kongresses der Rumänischen Kommunistischen Partei 275

N. GRĂDINARU,
Erfolge und Aussichten 276

I. BOTEZ,
Für eine grössere Produktion von Stickstoff-Düngemitteln 277

A. BANU,
Erfolge im Werk für chemische Düngemittel Valea Călugărească 279

N. MURGU,
Einige Aspekte der Qualitätsverbesserung von zum Export vorgesehenen chemischen Erzeugnissen 281

I. VELEA, M. KLANG, T. VEXLER, D. CORNILESCU und N. DUINEA,
Beiträge zur Stabilisierung der Vinylpolymeren mit Metallseifen. I. Notiz 285

N. CIOC, I. MANU und EL. BĂLĂNESCU,
Die Herstellung und Anwendung des komplexen Harnstoff-Formaldehyd-Phosphatdüngemittels mit langsam assimilierbarem Stickstoff 291

K. WINNACKER,
Entwicklungstendenzen in der chemischen Industrie 293

A. PAVEL,
Die Berechnung der optimalen Schichthöhe bei Wärmeaustauschern mit ein- und mehrstufigen Wirbelschichten 301

A. MĂNCIULESCU,
Probleme der Projektierung von Harnstoff-Produktionslinien mit grosser Leistung 303

FL. BUNUȘ,
Die radiochemische Bestimmung einiger Wirkungsquerschnitte in den Kernreaktionen mit schnellen Neutronen und Wolfram-Targets (14,5 MeV) 313

E. GROU,
Beiträge zur Bestimmung kleiner Mengen Simazin und Atrazin im Boden 316

ARBEITSSCHUTZ
V. GALEA, E. T. BÎRSAN und I. URAY,
Die Entseuchung der ^{90}Sr und ^{90}Y-enthaltenden Gewässer mittels Gips und Bentonit 318

KURZREFERATE
GR. POPA, D. CRUCERU, GH. BAIULESCU und C. GREFF,
Die amperometrische Bestimmung von Zr (IV) mit einem neuen Azopyrazolon-Derivat 321

D. POPESCU und M. VAENI,
Beiträge zur Bestimmung des Präparates Tricolaval in Dragés 321

H. BERAL, V. GAMENTZY und I. BUCUR,
Die Bestimmung von 5-Chlorobenzoxazolinon in Paraflex-Tabletten 322

A. WOHL,
Nomogramm für die Verdünnung von Oleum 323

CHRONIK 324
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 324
DOKUMENTIERUNG 330
NEUE BÜCHER 340

I. Velea, M. Klang, T. Vexler, D. Cornilescu und N. Duinea: **Beiträge zur Stabilisierung der Vinylpolymeren mit Metallseifen. I. Notiz.**

Es wird der Einfluss des Ungesättigkeitsgrades der Fettsäuren aus den Metallseifen auf die Wärmefestigkeit des Polyvinylchlorids untersucht. Es wird auf bessere Verwertungsmöglichkeiten für die Monocarbonsäuren, die als Nebenprodukt bei der Herstellung von Sebazinsäure anfallen, hingewiesen. Was die Verfahren zur Bestimmung der Wärmefestigkeit von PVC betrifft, erachten die Verfasser die ISO-Methode (HCl-Nachweis mit Kongorot) als unzulänglich.

Rev. Chim. **16**, 7, S. 285
D.K. 678.743.22.04:661.8.75:66.022.38

N. Cioc, I. Manu und El. Bălănescu: **Die Herstellung und Anwendung des komplexen Harnstoff-Formaldehyd-Phosphatdüngemittels mit langsam assimilierbarem Stickstoff.**

Die Verfasser beschreiben die Herstellungsmethode eines komplexen Stickstoff-Phosphordüngemittels mit langsam assimilierbarem Stickstoff. Es wird der Einfluss des Molverhältnisses Harnstoff: Formaldehyd: Phosphor und der Temperatur auf die optimale Ausbeute untersucht. Das saure Reaktionsmedium wird durch Zusatz von technischem Superphosphat geschaffen. Das Endprodukt enthält 32% langsam assimilierbaren Stickstoff und 2–3% wasserlösliches P_2O_5.
Die Versuche mit Winterweizen auf stark sandigen Böden zeigten bessere Ergebnisse im Vergleich zum Ammonsalpeter.

Rev. Chim. **16**, 7, S. 291
D.K. 631.893.12:631.841.7

A. Pavel: **Die Berechnung der optimalen Schichthöhe bei Wärmeaustauschern mit ein- und mehrstufigen Wirbelschichten.**

Der Verfasser beschreibt eine Berechnungsmethode für die Schichthöhe in nichtfluidisiertem Zustande auf Grund von technisch-wirtschaftlichen Aspekten. Die durch diese Methode berechnete Höhe der Schicht sichert eine grosse Wirksamkeit des Wärmeaustausches und einen Wasserwiderstand, der nicht den entsprechenden Wert eines möglichst vorteilhaften Betriebes übersteigt. Es wird ebenfalls das Gebiet des günstigen Einsatzes von Wärmeaustauschern mit Wirbelschichten bestimmt.

Rev. Chim. **16**, 7, S. 301
D.K. 536.24.001.13:66.096.5

Fl. Bunuș: **Die radiochemische Bestimmung einiger Wirkungsquerschnitte in den Kernreaktionen mit schnellen Neutronen und Wolfram-Targets (14,5 MeV).**

Es wurden radiochemisch einige Wirkungsquerschnitte in Kernreaktionen mit schnellen Neutronen (14,5 MeV) durch die Aktivationstechnik bestimmt. Als Neutronenquelle diente die Kernreaktion $D+T$. Die Deuterone wurden in einer Cockroft-Walton-Anlage beschleunigt und auf tritiierte Titan- oder Zirkoniumtargets gerichtet. Als Neutronenfluss-Monitor wurde die Kernreaktion $^{56}Fe\ (np)\ ^{56}Mn$ gewählt.
Es wurden Kernreaktionen vom Typ (np), (nd), $(n\alpha)$ in Wolfram-Targets untersucht und ein spezifisches chemisches Trennungsverfahren der entsprechenden Elemente (W, Ta, Hf) festgelegt.

Rev. Chim. **16**, 7, S. 333
D.K. 539.185.546.78

E. Grou: **Beiträge zur Bestimmung kleiner Mengen Simazin und Atrazin im Boden.**

Die beschriebene kolorimetrische Mikrobestimmung der Chloralkyl-amino-*s*-triazinherbizide (Simazin, Atrazin, Propazin und Trietazin) beruht auf der Reaktion zwischen dem Glutakonaldehyd, das als Reaktionsprodukt der Triazine mit Pyridin anfällt, und der Barbitursäure in Gegenwart von Eisessigsäure. Die rot-violette Färbung ist sehr stabil und weniger von den Verunreinigungen beeinflusst als die mit Pyridin erhaltene Gelbfärbung.
Die Methode kann zur Bestimmung der genannten Produkte direkt in den Bodenextrakten (ohne vorhergehende Reinigung) dienen.

Rev. Chim. **16**, 7, S. 316
D.K. 632.954:545.81

V. Galea, E. T. Birsan und I. Uray: **Die Entseuchung der ^{90}Sr und ^{90}Y-enthaltenden Gewässer mittels Gips und Bentonit.**

Es wurden die Entseuchungskapazitäten von Rohgips, technischem Superphosphat und einiger inländischen Bentonite untersucht. Man verfolgte die notwendige Zusatzmenge des Entseuchungsagenten, die verschiedenen Verhältnisse zwischen zwei Entseuchungsagenten im Gemisch, den Einfluss der üblichen in oberflächlichen Gewässern vorhandenen Salze und des *p*H. Man erzielte gute Ausbeuten mit Rohgips, besonders wenn eine Fluorierung des Wassers vorgeschaltet wird. Im Falle von Bentonitzusätzen, zeigten Bentonitmischungen bessere Ergebnisse.

Rev. Chim. **16**, 7, S. 318
D.K. 628.54:546.42.02:546.641.02

Gr. Popa, D. Cruceru, Gh. Baiulescu und C. Greff: **Die amperometrische Bestimmung von Zr (IV) mit einem neuen Azopyrazolon-Derivat.**

Die Verfasser schlagen einen neuen Azopyrazolonfarbstoff u.zw. das Dinatriumsalz der 3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-2-pyrazolin-4-ylazo-2'-(6',8'-naphtalin) disulphonsäure als Reagenz für die amperometrische Bestimmung von Zr (IV) vor.
Die Methode ermöglicht die Bestimmung von 0,2–4 mg Zirkonium mit einem maximalen Fehler von 3,5%.

Rev. Chim. **16**, 7, S. 321
D.K. 546.831.04:545.38

Sommaire

D. GOIDEA,
La recherche scientifique, facteur important de développement de l'industrie chimique 273

C. SAVA,
Les tâches du combinat de Borzeşti dans le cadre des Directives du IX-e Congrès du Parti Communiste Roumain 275

N. GRĂDINARU
Réalisations et perspectives 276

I. BOTEZ,
Pour une production plus élevée d'engrais azotés 277

A. BANU
Realisations dans les usines d'engrais chimiques de Valea Călugăreasca 279

N. MURGU,
Quelques aspects relatifs à l'amélioration de la qualité des produits chimiques pour l'exportation 281

I. VELEA, M. KLANG, T. VEXLER, D. CORNILESCO, et. N. DUINEA
Contribution à la stabilisation des polymères vinyliques à l'aide de savons métalliques. Note I. 285

N. CIOC, I. MANU et Et. BALANESCO.
Préparation et emploi de l'engrais complexe ureoform-phosphorique à azote lentement assimilable 291

K. WINNACKER,
Tendances de développement de l'industrie chimique 293

A. PAVEL,
Calcul des hauteurs optima des lits dans le cas des échangeurs thermiques à lits fluidisés mono- et polyétagés 301

A. MANCIULESCO,
Problèmes de l'élaboration du projet des installations d'urée de haute capacité 303

FL. BUNUS,
Determination radiochimique de sections efficaces dans les réactions nucléaires des cibles en tungstène avec des neutrons rapides (14,5 MeV) 313

E. GROU,
Contribution au dosage de faibles quantités de simazine et d'atrazine dans le sol 316

SECURITÉ DU TRAVAIL

V. GALEA, E. T. BIRSAN et I. URAY,
Décontamination des eaux contenant de ^{90}Sr et ^{90}Y, a l'aide de gipse et de bentonite 318

BRÈVES COMMUNICATIONS

GR. POPA, D. CRUCERU, GH. BAIULESCO et C. GREFF,
Dosage ampérimétrique du Zr (IV) à l'aide d'un nouveau dérivé azopyrazolonique 321

D. POPESCO et M. VAENI,
Contribution au dosage du produit Tricolaval en dragées 321

H. BERAL, V. GAMENTZY et I. BUCUR,
Dosage de la 5 chloro-benzoxazolinone dans les comprimés de Paraflex .. 322

A. WOHL,
Nomogramme pour la dilution de l'oléum 323

CHRONIQUE 324
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES.... 324
DOCUMENTATION 330
LIVRES NOUVEAUX 340

I. Velea, M. Klang, T. Vexler, D. Cornilesco et N. Duinea: **Contribution à la stabilisation des polymères vinyliques à l'aide de savons métalliques. Note I.**

On étudie l'influence du degré d'insaturation des acides gras des savons métalliques sur la stabilité thermique du chlorure de polyvinyle.

On indique quelles sont les possibilités de valorisation supérieure des acides monocarboxyliques obtenus comme produit secondaire dans la fabrication de l'acide sébacique.

En ce qui concerne les méthodes d'évaluation de la stabilité thermique du CPV, on considère que la méthode ISO (HCl décelé à l'aide du rouge de Congo) ne constitue pas un moyen d'appréciation suffisant.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 285
C.D. 678.743.22.04 : 661.8.75 : 66.022.38

N. Cioc, I. Manu et El. Balanesco: **Préparation et emploi de l'engrais complexe uréoform-phosphorique à azote lentement assimilable.**

On décrit la méthode de préparation de l'engrais complexe à azote lentement assimilable, contenant, aussi du phosphore. On étudie la variation du rapport molaire urée /formaldehyde/ P ainsi que la température en vue d'établir les conditions optima de rendement. On montre que, par refroidissement du produit de réaction à 10−12°C, on réalise un accroissement du rendement de 12 à 16%.

Le milieu acide nécessaire à la réaction est obtenu par addition de superphosphate industriel. Le produit contient: 32% d'azote lentement assimilable et 2 à 3% de P_2O_5 soluble.

Les essais de végétation, effectués avec du blé d'hiver sur un sol sablonneux, ont conduit à des résultats supérieurs en comparaison avec le nitrate d'ammonium.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 291
C.D. 631.893.12 : 631.841.7

A. Pavel: **Calcul des hauters optima des lits dans le cas des échangeurs thermiques à lits fluidisés mono- et polyétagés.**

On présente une méthode de calcul de la hauteur du lit à l'état non fluidisé, basée sur des considérations technico-économiques. La hauteur du lit, calculée par cette méthode, assure une efficacité élevée de l'échange de chaleur et une résistance hydraulique qui ne depasse pas la valeur correspondant à l'exploitation la plus avantageuse.

On fixe, de même, le domaine pour lequel le montage d'échangeurs de chaleur en lits fluidisés est avantageux.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 301
C.D. 536.24.001.13.66.096.5

Fl. Bunus: **Détermination radiochimique de sections efficaces dans les réactions nucléaires des cibles en tungstène avec des neutrons rapides (14,5 MeV).**

On a fait une étude radiochimique de détermination de sections efficaces dans les réactions nucléaires à neutrons rapides (14,5 MeV), bassée sur la technique d'activation. Comme source de neutrons on a choisi la réaction nucléaire $D+T$. Les deutérons étaient accélérés dans une installation Cockroft-Walton et frappaient ensuite des cibles en titane ou en zirconium tritiées. Comme moniteur de flux de neutrons, on a choisi la réaction nucléaire ^{56}Fe (np) ^{56}Mn.

On a étudié les réactions nucléaires de type (np), (nd), $(n\alpha)$ dans des cibles en tungstène et on a mis au point une méthode chimique spécifique pour la séparation des élements respectifs (W, Ta, Hf). Les mesures d'activité ont été effectuées à l'aide d'un compteur à fenêtre, proportionnel, à écoulement de gaz, calibré par comparaison avec un compteur 4π (proportionnel), à écoulement de gaz. On donne une interprétation des résultats obtenus.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 313
C.D. 539.185 : 546.78

E. Grou: **Contribution au dosage de faibles quantités de simazine et d'atrazine dans le sol.**

On décrit une méthode colorimétrique de microdosage des désherbants chloralkyl-amino-*s*-triaziniques (simazine, atrazine, propazine et trietazine) basée sur la réaction entre l'aldehyde glutaconique, résultant de la réaction entre ces composés et la pyridine, et l'acide barbiturique, en présence d'acide acétique glacial. La coloration rouge violette obtenue est très stable et moins influencée par les impuretés que la couleur jaune observée dans la réaction avec la pyridine.

La méthode peut être appliquée à la détermination de ces substances directement dans les extraits du sol sans purification préalable de ces derniers.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 316
C.D. 632.954 : 545.81

V. Galea, E. T. Birsan et Y. Uray: **Décontamination des eaux contenant du ^{90}Sr et ^{90}Y à l'aide de gypse et de bentonite.**

On a étudié la capacité de décontamination du gypse brut, du superphosphate commercial et de certaines bentonites indigènes. Les expériences ont été effectuées en fonction de la quantité d'agent décontaminant ajontée, des différentes proportions d'un mélange, de deux agents décontaminants, de la présence des sels qui se rencontrent normalement dans une eau de surface et de *p*H. Un bon rendement est obtenu avec du gypse brut surtout si l'eau est, de plus, soumise à la fluoration. Pour la bentonite, il est préférable de travailler avec un mélange de deux formes de bentonite.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 318
C.D. 628.54 : 546.42.02 : 546.641.02

Gr. Popa, D. Cruceru, Gh. Baiulesco et C. Greff: **Dosage ampérimétrique du Zr (IV) à l'aide d'un nouveau dérivé azopyrazolonique.**

On propose un nouveau colorant azopyrazolonique, à savoir, le sel bisodique de l'acide 3-méthyl-5-oxo-phényl-2-pyrazoline-4-ilazo-2'-(6',8'-naphtalène-disulfonique) comme réactif pour le dosage ampérimétrique du Zr (IV).

La méthode proposée permet de doser le zirconium dans les limites de 0,2 à 4 mg. L'erreur maxima des dosages est de 3,5%.

Rev. Chim. **16**, 7, p. 321
C.D. 546.831.04 : 545.38

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PE TEMELE CONGRESULUI AL IX-LEA AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN

CERCETAREA ȘTIINȚIFICĂ — FACTOR IMPORTANT AL DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI CHIMICE

D. Goidea

Directivele celui de-al IX-lea Congres al partidului constituie un măreț program care va conduce la noi și importante realizări pe drumul construcției socialiste din țara noastră. Ele își au izvorul în succesele mari obținute în anii trecuți de la eliberare și în experiența acumulată în munca creatoare dusă pînă acum și se bazează pe principiile politicii realiste și științifice a partidului.

În Directive sînt precizate cu claritate și fundamentate științific sarcinile importante de dezvoltare continuă a economiei, direcțiile de urmat și măsurile care trebuie luate în scopul ridicării țării noastre pe culmile civilizației, culturii și progresului.

Principala sarcină este continuarea neabătută a industrializării socialiste și a creșterii producției industriale. Industriei chimice îi revine un rol important exprimat prin creșterea producției globale în 1970 de circa 2,3 ori în comparație cu 1965, față de creșterea corespunzătoare de 65% a producției globale pe ansamblul industriei și prin ritmul mediu anual de creștere a producției de circa 18,5% față de 10,5% al întregii industrii.

Datorită preocupării partidului de ridicare a realizărilor științei pe o treaptă mai înaltă, cercetării științifice i s-a atribuit o importanță deosebită. Astfel, s-au stabilit ca obiective principale creșterea bazei tehnico-materiale a științei, dezvoltarea cercetărilor științifice fundamentale și aplicative și promovarea progresului tehnic în toate domeniile de activitate. În acest scop, în perioada 1966—1970 se prevede un volum de investiții de 1,5 miliarde, iar cheltuielile bugetare, pentru finanțarea cercetării științifice, vor crește cu 30%. Prin aceasta, cercetarea urmează să contribuie din plin la dezvoltarea economiei naționale în condițiile unei evoluții rapide a tehnicii.

Încă de la naționalizarea întreprinderilor cercetarea a fost sprijinită, creîndu-i-se condiții deosebit de favorabile de dezvoltare, căpătînd totodată un caracter organizat. Ca urmare, în cadrul Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei au fost înființate succesiv pentru cercetări în domeniul industriei chimice mai multe institute de cercetare pe specialități: Institutul de cercetări chimice — ICECHIM — București, Institutul pentru chimizarea gazului natural — « CHIMIGAZ » — Mediaș, Institutul pentru chimizarea petrolului — « PETROCHIM » — Ploiești, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — I.C.C.F. — București, Institutul pentru valorificarea celulozei și stufului — I.P.C.F.S. — București, precum și laboratoare centrale de cercetări pentru lacuri, coloranți, anvelope sau laboratoare de cercetări în marile combinate sau uzine.

Pornind de la o bază tehnico-materială modestă, avînd inițial un personal redus, unitățile de cercetare create au beneficiat din plin de condițiile create de partid și guvern în activitatea de cercetare. În acest fel s-a ajuns ca treptat să fie înzestrate cu aparatură modernă, procurată din țară și din import, iar laboratoarele de cercetare și stațiile experimentale să fie instalate în spații corespunzătoare, care s-au mărit an de an. Personalul științific și cel ajutător a crescut numeric și s-a specializat în munca de cercetare.

De aceea a fost posibil ca pe baza cercetărilor proprii să fie construite o serie de instalații industriale, printre care se citează acetilena din metan prin procedeul arcului electric, clormetanii, poliacetatul de vinil, policlorura de vinil, metacrilatul de metil, sticla organică, stirenul, detergenții, precum și numeroase medicamente, coloranți, produși intermediari și auxiliari pentru alte industrii, substanțe fitofarmaceutice, substanțe de înaltă puritate pentru semiconductoare etc. Au fost încheiate de asemenea mai multe cercetări care urmează să fie aplicate în anii următori.

Revoluția tehnică fără precedent și evoluția rapidă a tehnicii din epoca actuală impun însă îmbunătățirea continuă a activității științifice care trebuie să fie în concordanță cu dezvoltarea științei universale, așa cum a spus tov. Nicolae Ceaușescu, prim-secretar al Comitetului Central al P.M.R., la Conferința organizației de partid București, și cum s-a indicat în

Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. În acest fel, organizarea activității economice se va putea baza pe cuceririle științei și tehnicii, asigurîndu-se progresul tehnic și ridicarea nivelului tehnic al producției moderne.

În scopul îmbunătățirii activității de cercetare tehnico-științifică în Directive s-a prevăzut creșterea bazei tehnico-materiale a științei. Aceasta va da posibilitatea institutelor de cercetare ca, pe lîngă aparatura obținută pînă în prezent, să fie înzestrate cu noi aparate moderne în conformitate cu specificul fiecărei unități. Este necesar însă să se facă în prealabil o studiere detaliată a funcționării și a caracteristicilor aparatelor în legătură cu viitoarele utilizări, astfel încît acestea să devină un mijloc prețios al cercetătorilor în lucrările pe care le vor efectua. Aparatele trebuie să fie prevăzute cu dispozitive auxiliare de înregistrare și de calculare, prezentîndu-se pe cît este posibil rezultatele direct, astfel încît să se scurteze durata determinărilor respective, fapt care echivalează cu o mărire a productivității cercetărilor.

Dotarea institutelor de cercetare cu aparatură modernă este unul dintre elementele care condiționează ridicarea nivelului cercetărilor științifice — sarcină stabilită de asemenea în Directive —, deoarece aceasta va da posibilitatea să se cerceteze detaliat anumite fenomene, să se stabilească anumite corelații între condițiile de lucru și rezultatele obținute și să se asigure exactitatea interpretărilor.

Este absolut necesar ca cercetările aplicative efectuate de institutele Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei să capete o fundamentare științifică, realizînd astfel îmbinarea cercetării fundamentale cu cercetarea aplicativă. Aceasta înseamnă, în primul rînd, stabilirea de relații matematice între diferiții parametri care influențează sinteza unor substanțe sau care intervin în fazele de prelucrare a produselor rezultate în reacțiile chimice. Pe baza relațiilor matematice care vor fi stabilite se va putea face și o generalizare foarte utilă în calcularea instalațiilor industriale.

Deosebit de interesantă apare efectuarea de studii cu aparatură modernă la procesele tehnologice aplicate mai de mult în industrie, deoarece vor duce la perfecționarea continuă a acelor procese de producție și, prin aceasta, vor contribui la îmbunătățirea calității produselor și la ridicarea caracteristicilor lor tehnice și economice.

Un cîmp foarte vast pentru cercetări îl constituie valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării și în primul rînd a gazului natural, a țițeiului și a derivaților acestora. Elaborarea de tehnologii noi pentru produse cunoscute, dar cu indici tehnico-economici mai avantajoși, ca și elaborarea de tehnologii pentru produse noi din domeniul materialelor plastice, fibrelor sintetice, cauciucurilor sintetice, substanțelor folosite în agrochimie, detergenților, produselor de sinteză organică, medicamentelor, coloranților, produselor auxiliare, substanțelor organice și anorganice etc., prezintă o deosebită importanță pentru dezvoltarea industriei chimice. Rezultatele cercetărilor proprii vor putea fi valorificate în acest mod la construirea de noi secții și noi instalații la nivelul tehnicii moderne.

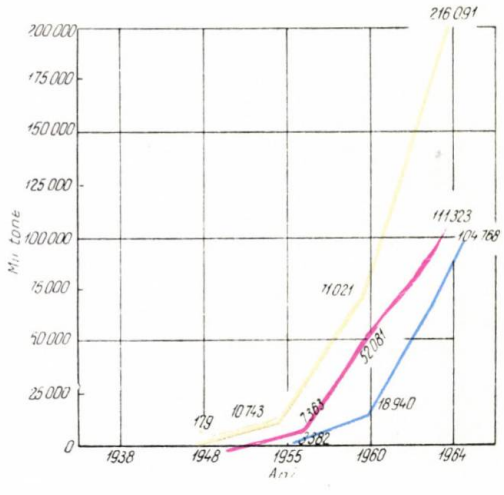
De aceea tematica institutelor de cercetare trebuie să concorde cu sarcinile planului cincinal, îmbinînd lucrările făcute pentru perfecționarea proceselor tehnologice de la instalațiile construite anterior cu lucrările de realizare a unor produse și sortimente noi, găsind soluțiile tehnice și economice optime și punînd în aplicare puterea de creație a cercetătorilor. Tematica de cercetare îmbogățită potrivit cerințelor actuale urmează să prevadă soluționarea cu precădere a problemelor majore pentru a nu se dispersa forțele de cercetare de care dispunem în probleme de mai mică importanță sau în acelea care pot fi rezolvate de laboratoarele uzinale.

Este necesar ca cercetătorii, printr-o muncă asiduă, să învețe continuu și să cunoască toate noutățile și cele mai valoroase cuceriri ale științei și tehnicii mondiale. De aici reiese și necesitatea dotării în continuare a sectoarelor de documentare cu cît mai multe cărți și reviste din specialitatea respectivă. În activitatea desfășurată cercetătorii trebuie să asigure folosirea rațională și cu maximum de economicitate a fondurilor alocate cercetării.

Este util să se menționeze și necesitatea unei legături cît mai strînse dintre cercetătorii institutelor și specialiștii din uzine, fapt care va face să fie cunoscute toate cerințele uzinelor și ca rezultatele cercetărilor să fie aplicate cu ușurință.

Toate acestea arată justețea orientării date de către partid cercetării științifice în scopul asigurării posibilității folosirii de către poporul nostru a celor mai valoroase creații și descoperiri ale minții omenești. Ele dovedesc, de asemenea, justețea promovării de către partid a politicii realiste și profund științifice, care se bazează pe capacitatea creatoare a poporului nostru.

Cercetătorii științifici și întreg personalul institutelor de cercetare ale Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei vor folosi pe deplin mijloacele puse la dispoziție și toată puterea de creație pentru realizarea prevederilor Directivelor, pentru construcția socialismului.



Dinamica producției de îngrășăminte minerale 100% (galben) în țara noastră în perioada 1938—1964 din care: îngrășăminte cu azot 100% N (albastru), îngrășăminte cu fosfor 100% P_2O_5 (roșu).

C. Sava

SARCINILE COMBINATULUI CHIMIC-BORZEȘTI ÎN CADRUL DIRECTIVELOR CONGRESULUI AL IX-lea AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN

Întregul nostru popor a întîmpinat cu entuziasm Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. Preocupările oamenilor muncii din toate sectoarele de activitate economică sînt popularizate în dezbaterea sarcinilor care se desprind din acest document de importanță istorică pentru viitorul economiei noastre naționale. Colective mari și mici ale întreprinderilor socialiste își fac bilanțul activității lor, analizează lipsurile perioadei precedente și cercetează noi căi mai raționale și mai eficiente pentru atingerea obiectivelor trasate de către partid.

Continuarea neabătută a industrializării socialiste a țării într-un ritm mediu de 10,5% pe an, alocarea fondurilor sporite pentru investiții în industrie, priceperea și hărnicia cadrelor noastre de muncitori, tehnicieni și ingineri sînt o garanție sigură a prosperității și a ridicării nivelului de trai.

Cu o pondere importantă în producția globală industrială se înscrie industria chimică, care în perioada 1966—1970 va crește de 2,3 ori, într-un ritm mediu anual de 18,5%, superior mediei pe întreaga industrie, avînd ca direcție principală de dezvoltare chimizarea produselor petroliere și a gazului metan, creșterea producției de materiale plastice, lărgirea sortimentelor de produse chimice necesare industriei, a sortimentelor de medicamente, coloranți, substanțe fitofarmaceutice pentru combaterea dăunătorilor din agricultură ș.a.

Importantele rezerve de materii prime pentru industria chimică și petrochimică în subsolul țării noastre, necesitatea crescîndă de materiale plastice și fibre sintetice, produse chimice de tot felul pentru scopuri industriale, agricole și casnice fac din industria chimică o ramură indispensabilă civilizației moderne.

Este cunoscut, bunăoară, că efectul dăunător al insectelor, al unor ciuperci și al unor boli asupra culturilor agricole poate avea urmări atît de grave încît din rezultatul muncii a patru zile pe tot globul se poate aprecia că o zi este pierdută datorită acțiunii dăunătorilor numai în faza de creștere și dezvoltare a culturilor.

Prin folosirea substanțelor fitofarmaceutice, insectofungicide acțiunea dăunătorilor este mult micșorată sau chiar definitiv anulată.

Iată numai unul dintre multiplele exemple ale importanței industriei chimice pentru economia națională, rațiune ce a dus la creșterea în ritm rapid a acestei ramuri industriale.

Combinatul petrochimic-Brazi, Combinatul chimic-Craiova, Combinatul de îngrășăminte-Turnu Măgurele, Uzina de fibre sintetice — Săvinești, Combinatul de îngrășăminte — P. Neamț, Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Combinatul chimic-Borzești sînt numai o parte dintre marile obiective care dovedesc atenția deosebită acordată de partid industriei chimice și petrochimiei.

În cadrul politicii de repartizare judicioasă a forțelor de producție pe întreg cuprinsul țării, regiunea Bacău deține un loc de frunte.

Au apărut adevărați giganți ai industriei chimice românești pe Valea Trotușului care au schimbat structura economică a regiunii, transformînd profund viața oamenilor.

Numai Combinatul chimic-Borzești, din cadrul complexului petrochimic, se întinde pe o suprafață de 120 ha, cuprinde peste 30 de secții productive și auxiliare și fabrică 50 de produse, din care 70% se exportă în 22 de țări ale lumii.

În prezent aici se fabrică 70% din producția globală de policlorură de vinil, iar producția de antidăunători pentru agricultură atinge 400 t/zi.

Se fabrică aici produse clorosodice: clor și sodă caustică, clorură de var, acid clorhidric de sinteză, clorură de aluminiu, clorură de calciu și altele, iar prin clorurarea benzenului în diferite forme și a alcoolului etilic: monoclorbenzenul, hexacloranul, detoxanul, care au permis profilarea producției în ramura substanțelor chimice folosite ca antidăunători în agricultură.

Produsele fitofarmaceutice enumerate, la care se adaugă criptodinul, pulberile condiționate sub formă de detox, duplitox, heclotox și în viitor ierbicidele, alcătuiesc un nou specific al Combinatului chimic-Borzești.

Valorificarea gazului metan la acetilenă, hidroclorurarea acesteia și polimerizarea intermediarilor obținuți, duce la o altă grupă de materiale plastice sub formă de policlorură de vinil.

În perioada 1964—1965 preocupările colectivului nostru au fost axate pe atingerea capacităților proiectate prin funcționarea la parametrii optimi de fabricație, pe îmbunătățirea și perfecționarea proceselor tehnologice.

Astfel s-a reușit a se perfecționa tehnologia uscării gazelor reacționate în instalația de clorură de vinil-monomer — prin răcire și injecție de metanol —, a fost introdus un nou sistem de recuperare a clorurii de vinil din gazele reziduale prin absorbție într-un solvent organic fabricat în combinat, iar la secția de cracare a hidrocarburilor gazoase în arc electric s-au înlocuit catozii de cupru cu electrozi de oțel de construcție modificată. Numai aceste cîteva îmbunătățiri au permis obținerea de economii la prețul de cost de peste 10 000 000 lei anual.

Preocupările colectivului nostru de ingineri, tehnicieni și muncitori de înaltă calificare sînt îndreptate în prezent pe linia valorificării gazelor rezultate la purificarea acetilenei, a evitării fenomenului de înfundare a instalațiilor de cracare-purificare acetilenă cu polimeri, a fabricării de noi sorturi de PVC superioare din punct de vedere calitativ și care să asigure succesul lor pe piața externă.

De asemenea vor fi lărgite sortimentele de produse insectofungicide atît de necesare prosperității agriculturii noastre socialiste prin fabricarea de noi sortimente de toxicitate redusă, dar cu mare eficiență împotriva dăunătorilor.

O serie de produse, ca permidin, pinetox, clofen, glicerină sintetică, difenilcrezilfosfat, acetat fenilmercuric, sînt în studiul serviciului nostru de cercetări și au în vedere tocmai lărgirea gamei de sortimente pentru nevoile interne și pentru export.

Succesul combinatului nostru pe linia deschisă de Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. în atingerea și depășirea capacităților de producție, a parametrilor proiectați, creșterea productivității muncii, reducerea prețului de cost va fi asigurat printr-o muncă susținută, plină de abnegație, prin descoperirea și mobilizarea tuturor rezervelor interne și cu ajutorul unei temeinice documentări a cadrelor tehnice și inginerești, prin folosirea la maximum a publicațiilor de specialitate.

N. Grădinaru

Realizări și perspective

Ca rezultat al politicii de industrializare socialistă a țării și al respectării cerințelor legii dezvoltării planice proporționale a economiei naționale și regiunea Dobrogea, în trecut cu o industrie slab dezvoltată, a cunoscut alături de importantele succese obținute pe linia mecanizării, chimizării și cooperativizării agriculturii sale, și o puternică dezvoltare industrială.

Astfel, pe lîngă numeroasele și importantele unități industriale ce au fost construite sub regimul democrat-popular în regiunea noastră, se numără și Uzina de superfosfați și acid sulfuric din Năvodari.

Construcția uzinei a cunoscut două etape în dezvoltarea sa și anume:

— etapa I, obiectiv al prevederilor Plenarei C.C. al P.C.R. din 3—5 martie 1949 și al Directivelor celui de-al VII-lea Congres al Partidului Comunist Român, a dat în exploatare o linie tehnologică de fabricare a acidului sulfuric de 50 000 t/an și o linie tehnologică de fabricare a superfosfatului pulbere de 150 000 t/an, din care se puteau granula 50 000 t/an;

— etapa a II-a, obiectiv al Directivelor celui de-al VIII-lea Congres al Partidului Comunist Român, a fost etapa de dezvoltare a producției, care a condus la triplarea capacităților de producție pentru acidul sulfuric și superfosfatul pulbere, în timp ce posibilitățile de granulare au crescut de 9 ori.

Noile linii tehnologice intrate în funcțiune în această etapă au mărit capacitatea de producție a acidului sulfuric de la 50 000 la 150 000 t/an, în timp ce capacitatea de producție la superfosfatul pulbere s-a mărit de la 150 000 la 450 000 t/an, această întreagă producție putînd fi livrată sub formă granulată, în timp ce posibilitățile de granulare anterioare se cifrau la numai 50 000 t/an.

Sarcinile trasate în cadrul planului economic de șase ani au fost duse la îndeplinire, uzina înregistrînd în această perioadă o dinamică mereu ascendentă.

Producția și productivitatea muncii au crescut an de an. Astfel, față de anul 1959 producția globală a crescut de 5,03 ori, înregistrînd un ritm mediu anual de 46%, iar productivitatea muncii a crescut de 2,45 ori, înregistrînd un ritm mediu anual de creștere de 19,7%.

În perioada la care se referă planul economic de șase ani, dinamica producției a înregistrat următoarele creșteri:

	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965
în %	100	138,2	178,4	315,1	439,6	486,7	503,0

La toate acestea au contribuit din plin și măsurile tehnico-organizatorice inițiate de colectivul de muncă al uzinei sub îndrumarea permanentă a organelor de partid, datorită cărora în prezent capacitățile proiectate sînt depășite la toate instalațiile.

Preocupați permanent de traducerea în viață a liniei trasate de partid pentru neîncetata îmbunătățire a calității produselor, colectivul de muncă al uzinei a reușit să ridice continuu prestigiul mărcii fabricii, dînd produse care să corespundă celor mai exigente cerințe.

Uzina este în măsură să producă și să livreze în prezent un superfosfat de calitate superioară cu un conținut în substanță activă de la 18,5 la 19,6%, în funcție de apatitele folosite în procesul de fabricație. Calitatea și modul de prezentare a produsului nostru de bază determină ca el să fie cerut pe piața externă.

Tot pe linia îmbunătățirii calității producției, realizări importante s-au obținut și în ceea ce privește produsul fluorosilicat de sodiu, produs destinat integral exportului.

Importante succese s-au obținut și pe linia introducerii tehnicii noi, realizîndu-se numeroase îmbunătățiri ale procesului tehnologic și modernizări ale instalațiilor, care au avut o influență pozitivă asupra tuturor indicatorilor tehnico-economici. Numai generalizarea și la linia I de fabricare a acidului sulfuric a sistemului de recuperare a căldurii de ardere a piritelor a dus la un spor de energie electrică de circa 4 000 000 kWh/an.

Continuînd neabătut politica de industrializare a țării, Directivele celui de-al IX-lea Congres al P.C.R. prevăd ca sarcini de bază îmbunătățirea calității produselor, ridicarea caracteristicilor tehnice și economice ale acestora prin perfecționarea proceselor tehnologice de fabricație: promovarea progresului tehnic în toate domeniile de activitate, extinderea mecanizării și automatizării, înzestrarea economiei cu instalații la nivelul tehnicii moderne în vederea ridicării productivității muncii și reducerii în continuare a cheltuielilor de producție.

Succesele obținute în perioada planului de șase ani, prin dezvoltarea capacităților de producție ale uzinei, creează condiții de intensă activitate în viitor.

Preocupați de valorificarea superioară a materiilor prime prin obținerea de produse mai valoroase sau de produse pe care în prezent le importăm, planul de cercetări preconizat de uzină pentru următorii cinci ani prevede asimilarea de produse noi, ca acid fluorhidric cu principalele săruri derivate din acesta; introducerea în fabricație în fază de pilot a fluorurii de amoniu, obținerea și a altor săruri decît cele de sodiu din acidul fluorosilicic, cum ar fi cele de calciu, potasiu, zinc, argint, mercur și cupru.

Pe linia introducerii proceselor tehnologice noi se vor urmări uscarea fluorurii de sodiu în curent de aer cald, precum și îmbogățirea în substanțe utile a fosforitelor.

Fluorura de aluminiu, substanță auxiliară importantă în metalurgia aluminiului, urmează să figureze pe lista produselor noi ce vor purta marca uzinei de la Năvodari. În felul acesta, vom aduce o contribuție importantă la realizarea planului uzinei metalurgice de la Slatina.

În Directive se prevede, de asemenea, că « în 1970 în comparație cu 1965 se vor produce de 3,8 ori mai multe îngrășăminte în sortimente cu eficiență economică ridicată ».

Folosirea îngrășămintelor minerale ridică probleme deosebit de importante, care cer o grabnică soluționare.

Punerea la îndemîna agriculturii socialiste a îngrășămintelor cu o eficiență cît mai mare trebuie să constituie o sarcină permanentă. Este vorba în primul rînd de a se trece la fabricarea îngrășămintelor concentrate și complexe cu conținut ridicat în substanță activă.

Pentru traducerea în viață a sarcinilor ce vor izvorî din Directivele celui de-al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român colectivul de muncă al Uzinei de superfosfați și acid sulfuric de la Năvodari își va consacra toată energia și experiența, expresie a dragostei sale față de partid și patria socialistă.

I. Botez

PENTRU O PRODUCȚIE CÎT MAI MARE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. prevăd un ritm susținut și grandios de dezvoltare a industrializării socialiste în perioada 1966—1970. În această perioadă producția globală industrială a țării va crește cu circa 65% față de anul 1965, cu un ritm mediu anual de 10,5%.

Industria chimică se va dezvolta într-un ritm mult mai rapid decît asamblul industriei, prevăzîndu-se în această perioadă o creștere de 2,3 ori, ceea ce corespunde unui ritm mediu anual de creștere de circa 18,5%.

Este prevăzută, de asemenea, creșterea substanțială a producției de îngrășăminte chimice, preconizîndu-se în 1970 o producție de circa 1 300 000 t substanță activă, respectiv o creștere de 3,8 ori comparativ cu producția anului 1965. Ca și pînă acum, și în viitor conducerea de partid și de stat a orientat și orientează în mod statornic agricultura spre dezvoltarea intensivă și multilaterală a producției agricole. Corespunzător acestei orientări, a crescut an de an înzestrarea tehnică a agriculturii socialiste și s-au livrat agriculturii cantități tot mai mari de îngrășăminte chimice. În anul 1970, conform prevederilor Directivelor, agricultura va primi peste 1 100 000 t îngrășăminte chimice exprimate în substanță activă, din care circa 800 000 t îngrășăminte cu azot, ceea ce revine la hectar circa 110 kg îngrășăminte chimice substanță activă.

Chimizarea agriculturii este rezultatul firesc al unei politici înțelepte de industrializare socialistă promovată an de an de către partidul nostru. Astăzi aproape că nu este de conceput dezvoltarea agriculturii fără utilizarea pe o scară din ce în ce mai mare a îngrășămintelor minerale. Rezultatele de pînă acum dovedesc că prin chimizarea agriculturii în condiții climatice favorabile se poate ajunge la o producție de 3 000—4 000 kg grîu/ha și de 8 000—10 000 kg porumb boabe/ha. De o însemnătate deosebită este utilizarea rațională, economică, a îngrășămintelor chimice, respectiv folosirea îngrășămintelor după compoziția chimică a solului, natura culturii și condițiile climatice.

Toate acestea contribuie substanțial la sporirea producției, influențînd direct efectul economic. Practica de pînă acum a stabilit că orientarea spre utilizarea cu precădere a îngrășămintelor cu azot s-a dovedit pe deplin justă, de aceea planificarea investițiilor în industria de îngrășăminte chimice are în vedere realizarea unui raport optim de producție între cele trei substanțe nutritive, respectiv azot, fosfor și potasiu.

Plecînd de la aceste considerente economice, s-a acordat o atenție deosebită dezvoltării industriei de îngrășăminte cu azot. Ca rezultat direct al acestei orientări, s-au construit combinatele de la Piatra Neamț, Craiova, Tr. Măgurele și Tg. Mureș.

Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra Neamț, proiectat la o capacitate anuală de 210 000 t azotat de amoniu, cu un conținut de 34,5% azot și 20 000 t uree cu un conținut în azot de 46%, a intrat în funcțiune în anul 1962, avînd la bază o tehnologie nouă, nefolosită pînă acum la noi în țară. În prezent o preocupare permanentă a colectivului nostru este de a valorifica la maximum rezervele existente ale instalațiilor și de a realiza o producție peste prevederile de proiect. O primă și substanțială creștere a capacității de producție la secția de amoniac s-a realizat prin montarea celui de-al patrulea compresor de gaz convertit, iar prin lucrări de mică mecanizare a crescut capacitatea de producție a fabricii de uree la peste 24 000 t/an.

În dorința permanentă de a mări la maximum producția de îngrășăminte, s-au luat măsuri corespunzătoare, menite să înlăture defecțiunile tehnice provocate de unele utilaje, precum și deficiențele de montaj sau proiectare.

Una dintre cauzele care a dus o perioadă de timp la nerealizarea planului de amoniac a constituit-o funcționarea defectuoasă a compresoarelor de gaz convertit. Uzura prematură a segmenților de la treptele 4, 5 și 6 a făcut ca aceste utilaje să fie permanent în reparații. Această defecțiune a fost eliminată prin schimbarea bucșelor de fontă, a căror duritate s-a constatat a fi necorespunzătoare, cu bucșe fabricate în țară la Uzinele de utilaj petrolier — Teleajen, prin schimbarea uleiului grupa 423 cu ulei grupa C-265, prin cromarea segmenților la treapta 6, prin montarea unor segmenți cu duritate mai mică decît duritatea bucșei — cu circa 5—6 unități Brinell —, precum și prin recentrarea compresoarelor. Defecțiuni de utilaje au existat și la coloanele de sinteză, unde, din cauza unei soluționări necorespunzătoare a sistemului de etanșare a capacului de la cutia catalizatorului, producția coloanelor de sinteză a amoniacului era mult sub nivelul proiectului. Strangularea de la sinteză s-a eliminat prin modificarea cutiei cu catalizatori, prin modificarea sistemului de etanșare a capacului superior de la cutia cu catalizator și prin înlocuirea sistemului de etanșare pe bază de mandrinare de la plăcile tubulare ale schimbătoarelor de căldură cu etanșare pe bază de sudură. Modificări importante s-au adus și

Tabela 1

Denumirea indicelui	1963				1964				1965	
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II
Umiditatea produsului finit, %	1,42	1,40,	1,21	1,14	1,05	0,96	0,90	0,80	0,40	0,33

la instalația de spălare cu azot lichid, la instalațiile de spălare cu apă și alcalii, respectiv la mototurbopompe, precum și la instalațiile aferente conversiei gazului metan. Măsurile tehnico-organizatorice luate au permis, de exemplu, creșterea capacității la conversie, mărindu-se sarcina pe ficcare agregat de la 4 700 la 5 600 Nm^3 gaz/h, iar la cabinele de spălare cu azot lichid a crescut, de asemenea, debitul de la 15 000 la 22 000 Nm^3/h/agregat. O activitate rodnică s-a depus în sectorul energetic și în sectorul de automatizare. În acest sens trebuie remarcat faptul că întrerupătoarele de 6 kV, tip IUP-10, executate de « Electroputere » — Craiova, nu au corespuns scopului destinat de proiectant, provocînd nenumărate avarii grave cu scurtcircuite la barele de 6 kV ale stației principale de conexiuni. S-au adus modificări importante la aceste întrerupătoare, în special la cele care alimentează motoarele de 4 000 kW, realizîndu-se un cuplaj tijă-tulipă conform unui sistem mult mai avantajos.

Pentru îmbunătățirea ventilației motoarelor de 4 000 și 2 500 kW ale compresoarelor de gaz convertit și de azot în atelierele proprii s-au confecționat ventilatoare corespunzătoare, aducîndu-se și modificări esențiale în sistemul de ventilație al motorului propriu-zis. Este de remarcat aportul deosebit al lucrătorilor din cadrul secției electrice care, în nenumărate rînduri, au reușit ca în intervale scurte de timp să înlocuiască porțiuni însemnate de spire defecte la motoarele compresoarelor de gaz convertit, dovedind prin aceasta o pregătire profesională la un nivel ridicat. În general măsurile luate la secția de amoniac au avut drept efect creșterea capacității zilnice cu circa 20%, măsurile contribuind și la asigurarea unei funcționări de deplină securitate. Efectul direct al creșterii capacității fabricii de amoniac s-a resimțit prin creșterea producției la fabrica de uree și azotat. Modificările aduse și la instalațiile acestor secții au permis, de exemplu, creșterea producției de uree cu 30%, iar la cea de azotat de amoniu cu circa 15%.

Cea mai mare producție de azotat realizată în fabrică a fost în cursul trimestrului I al anului în curs. Aceasta dovedește pe deplin eficiența măsurilor luate și reflectă preocuparea multiplă a întregului colectiv pentru realizarea sarcinilor care le-au avut.

Paralel, însă, cu interesul depus pentru o producție cît mai mare de azotat de amoniu și uree, s-a lucrat intensiv pentru obținerea unei calități corespunzătoare. Printre problemele rezolvate care au contribuit la ridicarea calității azotatului de amoniu este în primul rînd micșorarea aglomerabilității acestui produs.

De aceea, pentru a determina modul în care influențează și ponderea cu care intervine fiecare dintre factorii de care depinde aglomerarea, s-au folosit atît cercetarea la nivelul serviciului tehnic-cercetări din întreprindere cît și colaborarea cu alte institute de specialitate din țară. Pentru obținerea unui produs neaglomerabil s-au experimentat mai multe tipuri de granulatoare. S-au luat măsuri, de asemenea, pentru asigurarea unui adaos de antiaglomerant dozat în proporție corespunzătoare, funcție și de condițiile existente în fabrică. Deoarece s-a dovedit că umiditatea produsului finit influențează hotărîtor fenomenul de aglomerabilitate, s-au depus eforturi în direcția obținerii soluțiilor de concentrație maximă, aceasta realizîndu-se prin îmbunătățiri constructive și funcționale aduse utilajelor, prccum și prin găsirea unor parametri optimi de funcționare.

Ca urmare a măsurilor luate, umiditatea a scăzut de la 1,42 la 0,33%. În prezent, peste 80% din producția de azotat are umiditatea sub 0,3%, fapt care determină ca din acest punct de vedere produsul nostru să concureze pe piața mondială cu cele mai bune produse similare.

Tabela 1 ilustrează dinamica îmbunătățirii calității azotatului de amoniu prin scăderea sistematică a umidității.

La produsul uree cristalină s-a acționat prin măsuri aproape similare cu cele de la azotatul de amoniu, în special pentru reducerea umidității; aceasta în scopul de a se evita tendința de tasare. Pe linia îmbunătățirii calității produsului uree, s-au rezolvat problema conținutului de biuret, precum și problema culorii.

Toate măsurile luate pe linia îmbunătățirii permanente a calității, precum și rezultatele obținute au făcut posibilă livrarea produselor noastre la export.

Pe linia ridicării permanente a nivelului calitativ al produselor, un rol deosebit de important l-a avut grija pentru ridicarea nivelului profesional al cadrelor, formîndu-se oameni capabili să aplice măsuri deosebit de îndrăznețe. De asemenea, competența și exigența controlului de calitate, bine organizat atît pe faze de fabricație cît și la materii prime, auxiliare, produse intermediare și finite, au constituit un permanent imbold al activității de îmbunătățire a calității produselor combinatului.

Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R., au constituit un nou prilej de trecere în revistă a posibilităților de perspectivă pe care întreprinderea le are.

Desigur că posibilitățile de creștere a producției de îngrășăminte cu azot la Piatra Neamț nu se vor opri la nivelul realizărilor obținute pînă în prezent.

Obiectivul principal al preocupărilor noastre tehnice este de a găsi în continuare căile de mărire a producției de amoniac.

Din studiile efectuate pînă în prezent rezultă că producția fabricii de amoniac poate crește în continuare, aplicînd o serie de măsuri tehnico-organizatorice, cum ar fi:

— mărirea ciclului de funcționare între două reparații ale compresoarelor de gaz convertit;

— funcționarea timp de cel puțin 10 luni pe an cu două blocuri de oxigen în paralel;

— procurarea unui catalizator de sinteză cu o productivitate mărită comparativ cu actualul catalizator;

— modificarea interioarelor de la coloanele de sinteză a amoniacului, făcînd astfel posibilă mărirea debitului de gaz recirculat pe coloană pînă la 32 000 Nm^3/h, precum și alte măsuri similare.

Colectivul de muncă al Combinatului de îngrășăminte cu azot—Piatra Neamț are sarcina de a contribui direct și nemijlocit la traducerea în fapte a cifrelor prevăzute în Directive.

Dorința unanimă este ca la creșterea de 3,8 ori a cantității de îngrășăminte minerale în anul 1970 contribuția combinatului nostru să fie cît mai mare.

A. Banu

REALIZĂRI ÎN CADRUL UZINELOR DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — VALEA CĂLUGĂREASCĂ

În anii planului șesenal 1960—1965 au fost obținute deosebite succese în dezvoltarea economică și social-culturală a țării, care au determinat adînci transformări în viața întregului popor, dezvoltîndu-se baza tehnico-materială a socialismului.

La baza acestor realizări, dobîndite prin munca plină de abnegație a poporului, stă politica partidului nostru întemeiată pe aplicarea creatoare a învățăturii marxist-leniniste la condițiile țării noastre, capacitatea sa de a mobiliza imensa energie a oamenilor muncii, toate resursele materiale ale țării în opera de construcție socialistă.

Ca rezultat al aplicării consecvente a politicii de industrializare socialistă, au crescut în ritm susținut forțele de producție și s-au dezvoltat multilateral pe o linie mereu ascendentă.

În anul 1965, producția globală industrială a țării este de 2,24 ori mai mare decît în 1959, înregistrînd un ritm mediu anual de 14,4%. O contribuție însemnată la aceste realizări a avut-o industria chimică, al cărei ritm mediu anual de creștere a fost de 24%.

În continuare se redă creșterea producției celor mai importante sortimente fabricate în uzina noastră, în perioada 1959—1965.

În această perioadă au fost fabricate o serie de produse noi, care pînă în prezent erau importate, ca:

— săruri de fosfatare (două tipuri) necesare industriei construcțiilor de mașini;

— fosfat monopotasic utilizat la fabricarea antibioticelor;

— tripolifosfat de sodiu, pentru industria detergenților;

— sulfat de sodiu din deșeurile de fosfogips rezultate din acidul fosforic.

În anul 1964 au fost puse în funcțiune o instalație de acid fosforic și tripolifosfat de sodiu, cu o capacitate anuală de producție de 10 000 t, o instalație de sulfat de sodiu anhidru cu o capacitate de 32 000 t/an și o centrală electrică de termoficare cu o turbină de 2 MW.

Instalația de acid fosforic și tripolifosfat de sodiu se numără printre cele mai moderne instalații construite în țara noastră. Ea corespunde nivelului tehnicii mondiale, evidențiindu-se utilaje, ca: reactorul continuu pentru acid fosforic, filtrul carusel pentru separarea acidului fosforic, agregatul de clarificare a soluțiilor de ortofosfați, calcinatorul de tripolifosfat de sodiu, agregatele de transport pneumatic al materiilor prime și ale produselor finite și altele.

Instalația are un înalt grad de automatizare în unele faze ale procesului tehnologic, ca: dozarea materiilor prime, spălarea circuitelor de la atomizor la oprirea alimentării cu soluție, reglarea temperaturii soluției la ieșirea din pompele de înaltă presiune, reglarea debitului de gaz metan funcție de temperatura gazelor care ies din pulverizator și din calcinator, umplerea și golirea transportoarelor pneumatice și altele.

Una dintre principalele probleme care au stat în fața colectivului uzinei a fost permanenta îmbunătățire a calității produselor. Astfel, prin respectarea parametrilor optimi la dezagregarea apatitei și purificarea acidului fosforic, conținutul în substanță activă a hexametafosfatului de sodiu a crescut de la 55% în 1959 la 85% în 1965.

La produsul rodalit, prin introducerea unei noi tehnologii, concentrația a crescut de la 80% în 1959 la peste 95% în 1965, reducîndu-se în mod simțitor și indicii de consum. S-a îmbunătățit, de asemenea, calitatea fluorosilicatului de sodiu prin stabilirea condițiilor optime de reacție și decantare, obținîndu-se în prezent un produs cu o concentrație de peste 98%.

O preocupare de seamă a întregului colectiv al uzinei a fost realizarea unui tripolifosfat de calitate cît mai bună. În acest scop s-a dus o muncă susținută de cercetare și aplicare industrială, reușindu-se ca numai în nouă luni de la intrarea în funcțiune a instalației să se ridice simțitor condițiile tehnice de calitate, astfel: conținutul în P_2O_5 a crescut de la 55 la 57%, conținutul în tripolifosfat de sodiu de la 89 la 93%, iar conținutul de fier a scăzut de la 50 la 30—40 p.p.m.

Măsurile aplicate pentru obținerea acestei calități au fost:

— desulfatarea înaintată a acidului fosforic;

— stabilirea titrului metalic optim la faza de neutralizare a acidului fosforic;

— stabilirea parametrilor optimi la faza de uscare și calcinare.

Îmbunătățirea calității produselor noastre a făcut posibilă desfacerea lor pe piața mondială. Dacă în anul 1959 uzina noastră

Produsul	1959	1962	1965 *
Acid sulfuric	100	111,4	149,6
Îngrășăminte	100	137,4	110,6
Hexametafosfat de sodiu	100	126,4	185,1
Fosfat trisodic	100	170,9	241,6
Cupru	100	126,2	145,8
Bioxid de sulf	100	123,3	420,8
Rodalit	100	125,9	234,2
Producție globală	100	135,9	218,55

* Realizări preliminarii.

nu exporta nici un produs, în anul 1965 se exportă 70% din producția de tripolifosfat de sodiu, cantități însemnate de fluorosilicat de sodiu, hexametafosfat de sodiu, fosfat monopotasic, fosfat trisodic, oferindu-se, de asemenea, sulfat de sodiu, pirosulfit de potasiu și fosfat disodic.

Un rol important în dezvoltarea uzinei noastre a avut-o și activitatea de cercetare desfășurată de laboratorul înființat în anul 1960.

Activitatea acestuia a fost axată pe valorificarea deșeurilor, îmbunătățirea tehnologiei existente în fabricarea de produse noi, realizîndu-se următoarele:

— recuperarea sulfatului de sodiu din leșiile decuprate;

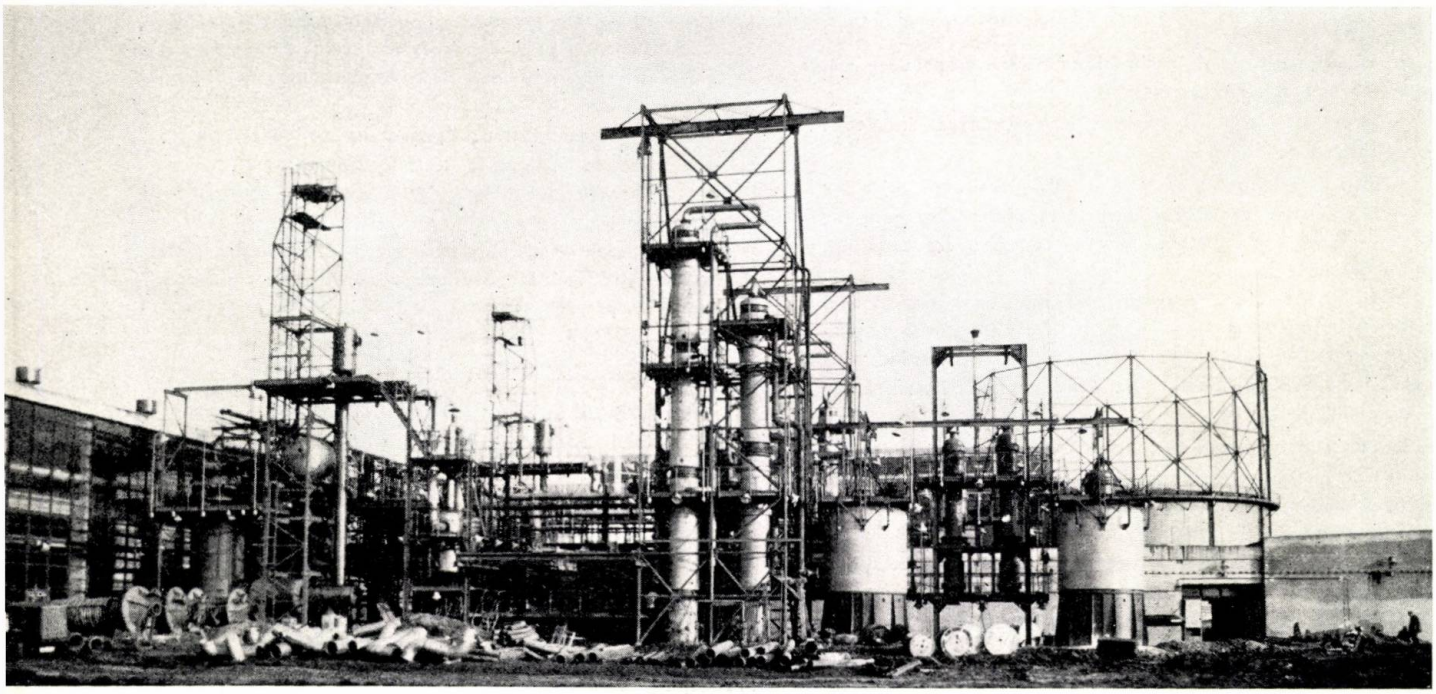
— recuperarea sulfatului de sodiu din fosfogips;

— stabilirea procesului tehnologic de fabricare a sărurilor de fosfatare.

Realizările obținute de colectivul uzinei noastre constituie o bază solidă pentru activitatea de viitor, pentru înfăptuirea obiectivelor trasate de Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. cu privire la dezvoltarea economiei naționale în perioada 1966—1970. În această perioadă colectivul uzinei noastre, sub îndrumarea comitetului de partid, va depune toate eforturile pentru a realiza sarcinile de bază ale planului economic cuprins în Directive.

Astfel, vom depune toate eforturile pentru atingerea capacității maxime de producție la toate instalațiile uzinei noastre, pentru îmbunătățirea în continuare a calității produselor noastre, pentru a atinge caracteristicile solicitate pe piața mondială, prin perfecționarea proceselor tehnologice.

De asemenea, vom extinde mecanizarea și automatizarea operațiilor care în prezent se mai execută manual, în vederea creșterii productivității muncii și reducerii cheltuielilor de producție. Vom dezvolta cercetarea științifică aplicativă, axînd-o pe îmbunătățirea calității produselor, valorificarea în continuare a deșeurilor și îmbunătățirea tehnologiei.



Un aspect de la Combinatul de îngrășăminte azotoase — Mureș.

N. Murgu

CÎTEVA ASPECTE PRIVIND ÎMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII PRODUSELOR CHIMICE LA EXPORT

România şi-a dezvoltat continuu industria chimică în anii puterii populare, acoperind parţial necesarul propriu şi creînd posibilităţi multiple pentru oferirea la export a unei game variate de mărfuri, gamă care s-a îmbogăţit an de an în strictă concordanţă cu progresul tehnic mondial şi cu cerinţele pieţelor externe.

Printr-o muncă asiduă de prospectare a pieţelor, prin reclamă comercială, tîrguri şi expoziţii internaţionale, la care ţara noastră a participat, produsele noastre au fost popularizate, în prezent fiind cunoscute şi apreciate în peste 80 de ţări.

Din ţară agricolă înainte de 1944, astăzi România deţine un loc de frunte în rîndul ţărilor exportatoare de produse chimice.

Pentru ilustrare, se poate arăta că în perioada 1958—1964, dinamica exporturilor de produse chimice româneşti (1958=100) a crescut foarte mult:

Export, %	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
	100	128	157	223	287	349	485

Se poate spune că încă din anul 1961 România se număra printre cele mai de seamă exportatoare din lume de produse sodice, carbid, negru de fum, acetonă şi altele.

Urmărirea, cercetarea şi studierea amănunţită a diverselor fluctuaţii comerciale de pe pieţele externe, procurarea de documentaţii cît mai ample asupra mărfurilor, precum şi conlucrarea permanentă cu industria chimică au dus, în final, la îmbunătăţirea simţitoare a calităţii produselor destinate exportului.

Astfel, *soda calcinată*, care se oferea la export în anii 1950—1954 în concentraţie de 95—96% Na_2CO_3, cu un conţinut în oxizi de fier de peste 300 g/t şi de culoare alb-gri, în prezent se fabrică la nivelul calitativ mondial, adică de culoare perfect albă, cu o concentraţie de minimum 98,5% şi cu un procent de oxizi de fier sub 0,003%. De asemenea, începînd din 1965, a început să se fabrice şi sodă calcinată grea granulată.

Fluorosilicatul de sodiu, evitat în urmă cu 3—4 ani de cumpărători pentru culoarea sa gălbuie-gri şi concentraţia sub 95%, se exportă în prezent în ţări puternic industrializate, în urma ameliorării concentraţiei la minimum 98%, avînd o culoare perfect albă şi un grad mare de miscibilitate.

Bicarbonatul de sodiu se oferă de industrie, pentru export, în sortimentele alimentar şi farmaceutic de calitate superioară (98,5, respectiv 99%, echivalînd cu produsele oferite de concurenţă.

Celuloza din stuf, produs exportat pentru prima dată, ţara noastră fiind unicul exportator, şi-a îmbunătăţit calitatea la majoritatea indicilor. Operaţia de îmbunătăţire continuă, astfel că într-un viitor apropiat celuloza românească din stuf va rivaliza cu cele mai bune sortimente de celuloză superioare de pe piaţa mondială.

Acidul salicilic tehnic, cu o concentraţie de 99,5%, de culoare albă, se exportă reuşind să se impună ca etalon de calitate pe piaţa vest-europeană, fiind identic cu produsul livrat de firme cu renume.

Carbidul, care în urmă cu cîţiva ani se exporta cu o degajare de acetilenă de 250—280 l/kg produs, în prezent se oferă la export cu o degajare îmbunătăţită de 300 l acetilenă, corespunzînd standardului britanic şi DIN.

De asemenea, salturi importante calitative au fost realizate la xilen, *o*-xilen, bicromat de sodiu etc.

Eforturile pentru îmbunătăţirea calitativă a produselor şi lărgirea nomenclatorului mărfurilor destinate exportului constituie o grijă şi o sarcină permanentă a colectivelor de tehnicieni din fabrici şi institute de cercetări. În special în sectorul petrochimic se prevede o creştere substanţială a numărului de produse.

Într-adevăr, rezultatele obţinute pînă acum sînt remarcabile totuşi nu a fost făcut încă totul, deoarece posibilităţile tehnice ale industriei noastre chimice în continuă dezvoltare permit realizarea de produse cu parametri superiori celor de astăzi, care să poată rivaliza şi chiar depăşi calitatea produselor oferite de concurenţă, fapt absolut necesar deoarece se ştie că în comerţul exterior de produse chimice condiţia primordială o constituie calitatea produsului, fenomen care se va adînci din ce în ce mai mult ca urmare a dezvoltării continue a industriei, implicit a concurenţei, atît în ţările industrializate cît şi în cele în curs de dezvoltare.

În continuare, se vor arăta numai cîteva aspecte mai importante referitoare la îmbunătăţirea calitativă a produselor şi rentabilizării acestora.

Orientarea fabricării unor produse chimice către sorturi superioare în instalaţiile existente

a) Orientarea producţiei de detergenţi

Avantajele tehnice şi economice pe care le prezintă detergenţii faţă de alte mijloace de spălat şi curăţat au determinat dezvoltarea rapidă a industriei acestora.

Este suficient să amintim, de exemplu, că o tonă de detergenţi fabricaţi pe bază de produse petroliere costă de 3,7 ori mai puţin decît o tonă de săpun, iar construcţia unei fabrici de detergenţi este cu cel puţin 10—15% mai ieftină decît una de săpun. Prin avantajele pe care le oferă, detergenţii se utilizează pe scară din ce în ce mai largă atît în scopuri menajere de spălat şi curăţat cît mai ales în următoarele sectoare: în industria textilă, la prelucrarea fibrelor naturale şi chimice; în industria minieră, în procesele de flotaţie a minereurilor, precum şi ca agenţi de desprăfuire; în industria petrolului, la dezemulsionarea ţiţeiului, la curăţarea conductelor de transport şi ca aditivi la uleiurile de uns; în industria cauciucului

sintetic şi a materialelor plastice, ca dispersanţi, emulgatori, spumanţi, stabilizatori şi muianţi; în industria construcţiilor, lacurilor, cernelurilor şi vopselelor, hîrtiei şi celulozei, cosmetică, medicină, agricultură etc.

Utilizarea tot mai largă a detergenţilor sintetici a făcut să se schimbe în ţările industrializate raportul dintre aceştia şi săpun, în totalul mijloacelor de spălat.

În S.U.A., R.F.G. şi Franţa ponderea detergenţilor în consumul total al produselor de spălat este de 93—98%, în timp ce în Olanda, Belgia şi Anglia ea este de numai 50%, însă cu certă tendinţă de creştere.

Aceeaşi tendinţă de majorare a consumului de detergenţi se manifestă din ce în ce mai accentuat şi în celelalte ţări ale lumii.

Producţia mondială, în continuă creştere, a înregistrat în 1962 circa 3,9 mil. t marfă condiţionată, conţinînd în medie 35% substanţă activă, marcînd o creştere de aproximativ 47% faţă de anul 1957 şi de aproape 3,5 ori faţă de 1950.

Pentru orientare, în tabela 1 se redă dinamica producţiei mondiale, în mii tone, marfă condiţionată.

Tabela 1

Anul	Total	din care:	
		praf	lichid
1957	2 648	2 201	448
1958	2 854	2 368	487
1959	3 152	2 603	549
1960	3 433	2 834	599
1961	3 704	3 056	649
1962	3 881	3 228	653

(Chemische Industrie, dec. 1963—sept. 1964).

Pentru anul 1963 producţia a fost apreciată la 4 300—4 425 mii t marfă condiţionată (1 200—1 400 mii t substanţă activă), iar în ceea ce priveşte anul 1964 cifra totală, după datele aproximative, este şi mai mare.

Utilizarea pe scară tot mai largă a detergenţilor sintetici a mărit considerabil volumul cererilor, ceea ce a determinat creşterea producţiei.

În primii ani ai apariţiei detergenţilor pe piaţa produselor de spălare şi curăţare desigur că nu s-au pus decît probleme privind avantajele şi rentabilitatea pe care le prezentau acestea. În ultimii 2—3 ani, însă, s-a observat că aceşti detergenţi nu au numai calităţi, ci prezintă şi inconveniente, dintre care cel mai mare îl constituie nedegradabilitatea completă în apă.

Prezenţa unui procent mare de detergenţi în apele reziduale şi de aici în apele rîurilor are un efect negativ atît asupra florei şi faunei rîurilor colectoare cît şi asupra navigaţiei, din cauza spumelor aglomerate în jurul stîlpilor, balizelor sau malurilor.

Pentru eliminarea acestor mari neajunsuri, paralel cu schimbările de structură intervenite între diferitele tipuri de detergenţi sintetici, se conturează — cu perspective de generalizare — o nouă tendinţă de structură, în sensul de a se fabrica şi vinde în special detergenţi superiori, cu o biodegradabilitate cît mai completă, care să nu se mai regăsească în apele reziduale.

Această schimbare de structură se efectuează prin trecerea unui număr din ce în ce mai mare de unităţi de producţie de la detergenţi alchilbenzensulfonici la cei alchilaţi liniari, cu o putere ridicată de biodegradabilitate.

După S.U.A., R.F.G., Anglia, şi Franţa, un număr tot mai mare de ţări producătoare au adoptat această nouă linie.

O altă sursă pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili o constituie alcoolii graşi sulfataţi, şi în acest sens se fac încercări avansate de diverse firme din S.U.A.

Datorită numărului crescînd de uzine care şi-au reprofilat producţia pe detergenţi alchilaţi liniari noi, ca: Continental Oil, Monsanto Allied, California Chemical, Union Carbide, Phillips Petroleum, se apreciază că în 1965 producţia S.U.A. de detergenţi alchilaţi liniari se va ridica la 340—363 mii t anual, cu tendinţe nete de creştere.

În Anglia, mai mult decît în alte ţări, capacitatea actuală de detergenţi biodegradabili acoperă în prezent 60—70% din necesar, urmînd ca în 1965 să-l acopere 100%.

În R.F.G., Elveţia şi alte cîteva ţări, de la 1 ianuarie 1965 s-au interzis fabricarea şi vînzarea altor detergenţi decît a celor biodegradabili.

Rezumînd cele arătate reiese clar că piaţa externă a detergenţilor se orientează precis spre detergenţii complet biodegradabili (alchilaţi liniari şi detergenţi alcooli), realitate care va trebui luată în consideraţie şi de industria noastră, aceasta cu atît mai mult cu cît dispunem în parte de materiile prime necesare.

Fabricarea la noi în ţară a unor detergenţi superiori cu un mare grad de biodegradabilitate, pe lîngă faptul că va da rezultate mai bune în sectoarele consumatoare şi va înlătura efectele negative ale detergenţilor nedegradabili, va crea şi posibilităţi de export sporite într-un număr important de ţări consumatoare.

b) Orientarea producţiei de cauciuc sintetic

Datorită utilizărilor sale multiple, atît la fabricarea unui număr nelimitat de articole tehnice cît şi bunuri de larg consum, fabricarea cauciucului sintetic a cunoscut o rată de creştere anuală mult mai puternică decît cauciucul natural.

Producţia mondială de cauciuc sintetic în anul 1964 a fost de 2 750 000 t, în timp ce producţia de cauciuc natural a înregistrat 2 200 000 t. Deci, rezultă că cererea de cauciucuri sintetice este din ce în ce mai mare, eforturile producătorilor dirijîndu-se spre metode noi, de a conferi cauciucului sintetic calităţi superioare, cu costuri de producţie mici.

În cele ce urmează ne vom ocupa numai de cauciucul sintetic.

Produsele din cauciuc au căpătat o mare utilizare în domeniul tehnicii la echiparea mijloacelor de transport pentru cele mai severe condiţii de exploatare — tropice, ecuator, deşert, climă arctică etc., transportoare cu bandă de cele mai variate tipuri, furtunuri normale şi speciale, curele de transmisie de toate tipurile, garnituri, diafragme, articole de ebonită etc., articole pentru uz general.

Pentru a se putea realiza această vastă gamă de articole din cauciuc absolut necesare scopurilor curente, s-au creat numeroase capacităţi de prelucrare a cauciucului şi totodată s-a căutat a se asigura şi sursele de aprovizionare cu cauciucurile necesare.

Datorită faptului că la un moment dat capacităţile de prelucrare au căpătat profile foarte variate, — respectiv prelucrarea pe utilaje grele, malaxoare, valţuri, peletizoare, calandre etc., care impune şi concursul unei game foarte variate de alte materiale (ingredienţi, plastifianţi), în funcţie de destinaţia articolelor de cauciuc, — au apărut o serie de greutăţi ca: aprovizionarea cu o gamă mare de ingredienţi şi plastifianţi; număr restrîns de utilaje necesare fabricării amestecurilor de cauciuc; consum mare de energie electrică şi mînă de lucru; condiţii speciale pentru protecţia şi securitatea muncii.

Din acest motiv în acest sector s-a recurs şi se tinde la folosirea directă a amestecurilor de cauciuc gata fabricate, care au înglobate în ele diferiţi ingredienţi şi plastifianţi, care vor înlătura greutăţile menţionate.

Pentru a menţine şi aproviziona piaţa, marii fabricanţi de cauciuc s-au orientat spre fabricarea şi livrarea către uzinele prelucrătoare a amestecurilor de cauciuc pentru diferitele scopuri de utilizare, ca de exemplu:

1) *Cauciuc cu uleiuri şi alţi plastifianţi*, care prezintă următoarele avantaje:

— evită folosirea plastifianţilor necesari prelucrării cauciucului, instalaţiile de dozare a plastifianţilor şi operaţia de înglobare a plastifianţilor;

— evită consumul mare de energie folosită pentru malaxare;

— evită folosirea muncitorilor pentru deservirea instalaţiilor de dozare.

2) *Cauciuc cu antioxidanţi* care menţin cauciucul alb, împiedicînd pătarea şi colorarea lui şi a produselor vulcanizate.

Fabricarea unui asemenea tip de cauciuc creează posibilităţi multiple pentru producerea unei game foarte mari de articole finite, pretenţioase în ceea ce priveşte proprietăţile de păstrare a culorii albe sau a culorilor deschise.

3) *Cauciuc înglobat* (amestecuri) cu negru de fum şi plastifianţi. Această categorie este foarte mult cerută de prelucrătorii de cauciuc, deoarece asigură prelucrătorului materia primă gata executată, la care se mai adaugă numai un număr restrîns de ingredienţi, cum ar fi acceleratorii de vulcanizare, antioxidanţii şi agenţii de vulcanizare.

Adăugarea acestor ingredienţi se realizează la cauciuc pe utilajele clasice, şi anume valţuri obişnuite, evitînd în felul acesta malaxoarele. În acest mod se economiseşte o mare cantitate de energie electrică şi mînă de lucru cerută de con-

ducerea procesului tehnologic la malaxare, care reprezintă faza cea mai importantă în prelucrarea cauciucului. Nemaifiind necesară malaxarea, investiţiile fabricilor vor fi mult mai reduse, iar — ca o consecinţă logică — costul fabricării articolelor de cauciuc va fi mai redus.

Rezultă, deci, clar că interesele industriei prelucrătoare de cauciuc se vor îndrepta din ce în ce mai mult spre achiziţionarea de amestecuri care înglobează negru de fum şi plastifianţi.

În concluzie, din cele arătate rezultă că folosirea amestecurilor de cauciuc şi a cauciucurilor înglobate cu diferiţi plastifianţi şi ingredienţi (antioxidanţi, negru de fum) măreşte productivitatea, ieftineşte costurile de fabricaţie, reduce necesarul de instalaţii, mînă de lucru etc., făcînd să crească consumul de asemenea amestecuri mult mai mult decît cel de cauciuc sintetic ca atare.

Cunoscînd avantajele multiple pe care le oferă fabricarea acestor amestecuri, se impune ca industria noastră să studieze amănunţit metodele utilizate şi rezultatele obţinute de ţările industrializate şi mari producătoare de cauciuc sintetic, în vederea aplicării şi la noi a celor mai bune reţete.

Rentabilizarea exporturilor de sodă caustică prin realizarea unor concentraţii diferite şi moduri adecvate de ambalare şi transport

Atît ca utilizări şi volum cît şi ca valoare realizată, soda caustică este unul dintre produsele cu pondere importantă în exportul nostru de produse chimice alături de soda calcinată.

Raportat la producţie, procentul exportului începînd din 1950 a înregistrat următoarea pondere:

	1950	1955	1960	1964
Raport export/producţie, %	26,6	19,1	41,2	58,2

Cunoscînd aceste date şi ţinînd seama de creşterea volumului de devize şi de menţinerea debuşeelor cîştigate, se impune din ce în ce mai mult problema îmbunătăţirii calităţii mărfii şi ambalajului, ieftinirea transportului etc., toate în vederea unei mai bune valorificări a produselor noastre pe pieţele externe.

Posibilităţi pentru atingerea acestui scop sînt mai multe, dar în această lucrare se vor menţiona numai două:

— Îmbunătăţirea calităţii produsului sub formă solidă prin ridicarea conţinutului în hidrat de sodiu atît al sortimentului obţinut prin caustificare cît şi al celui electrolitic, precum şi reducerea conţinutului de carbonat de sodiu, clorură de sodiu, oxizi de fier, impurităţi — în parte realizate de industria noastră cu mult succes. De asemenea, se impune creşterea producţiei de sodă caustică electrolitică, sortiment solicitat mai mult la export şi pentru care se obţin preţuri superioare.

— Extinderea cît mai mult a consumului şi transportului intern, precum şi a exportului de sodă caustică — leşie de mare concentraţie (68—72% NaOH).

Se ştie că soda caustică este utilizată de majoritatea industriilor consumatoare sub formă de soluţie, astfel că, deşi este adusă sub formă solidă, ea este introdusă în fabricaţie abia în urma unei noi faze suplimentare de dizolvare.

Deci iată un prim aspect: ieftinirea costurilor cu eliminarea cheltuielilor care decurg din această fază suplimentară.

Al doilea aspect: marfa solidă se livrează ambalată în butoaie de tablă, al căror cost se ridică la 110 lei/t marfă. În afară de problema ieftinirii produsului prin eliminarea ambalajului, în cazul vînzării sub formă de leşie, intervine aspectul economisirii tablei de fier, care poate fi utilizată şi valorificată mai avantajos în alte sectoare.

Este adevărat că exportul leşiei faţă de exportul produsului solid, raportat la o concentraţie de 100%, revine la prima vedere mai puţin avantajos, însă, calculînd economiile de ambalaj, cheltuielile de solidificare-dizolvare, manipularea butoaielor etc., în final se ajunge la concluzia că exportul leşiei în ţările vecine, cu o concentraţie de 68—72% NaOH este simţitor mai rentabil decît exportul de produs solid ambalat în butoaie.

În afară de aceste aspecte, o importanţă deosebită o prezintă şi calitatea produsului care, în cazul ambalării în butoaie de tablă şi în special în situaţiile cînd este necesară o depozitare mai îndelungată sau transporturi îndepărtate, se impurifică parţial din cauza oxizilor metalici încorporaţi prin contactul cu tabla ambalajului. Acest dezavantaj va fi eliminat prin livrarea mărfii sub formă de leşie.

De asemenea, nu trebuie neglijate economiile de transport pentru cantităţi mari.

Pentru documentare menţionăm că S.U.A. efectuează exporturi importante de leşie cu tancuri pe cale maritimă, mărind astfel rentabilitatea produsului.

În anul 1963 situaţia sodei caustice în S.U.A. a prezentat următoarea situaţie:

Producţia totală, t:	5 171 000
din care:	
— leşie 68—74% NaOH	816 000
— leşie alte concentraţii	3 674 000
— solidă	581 000
Export valoric, $:	
— marfă sub formă solidă	9 960 000
— marfă sub formă lichidă	6 730 000

Din aceste date rezultă că în S.U.A. cantitatea cea mai mare de sodă caustică care se fabrică se livrează pentru necesităţile interne şi se exportă sub formă de leşie, datorită multiplelor avantaje prezentate de produsul în stare lichidă.

Considerăm că revine ca o sarcină pentru tehnicienii uzinelor noastre de produse sodice să studieze cu toată atenţia cele arătate şi să realizeze în instalaţiile existente, cu mici modificări, mărirea concentraţiei la leşia de sodă caustică, în vederea valorificării ei atît pe piaţa internă cît şi la export, în cele mai bune condiţii de rentabilitate.

Ambalajul şi transportul bun conservă calitatea produsului şi îi măresc rentabilitatea

Un vechi dicton comercial spune «ambalajul vinde marfa» şi, fără a analiza prea profund problema ambalajelor, ne putem da seama că acest dicton exprimă mult adevăr. În general, un produs oricît de bun din punct de vedere calitativ întîmpină opoziţia pieţei dacă nu este prezentat într-un ambalaj aspectuos, adecvat produsului respectiv şi care să asigure prin rezistenţa şi etanşeitatea sa păstrarea calităţii întocmai a mărfii, calitate pe care i-a conferit-o producătorul în momentul ambalării.

Practica a arătat că au fost cazuri cînd, din cauza ambalajului necorespunzător, unele produse chimice au fost reclamate de cumpărători din cauza impurificării provocate de calitatea necorespunzătoare a ambalajului.

Alte produse, cum sînt medicamentele şi specialităţile farmaceutice, în anii trecuţi nu s-au putut prezenta la export în unele ţări.

Este ştiut faptul că ambalajul pentru a fi acceptat de cumpărător trebuie să îndeplinească mai multe condiţii, dintre care menţionăm: să fie îngrijit, atît prin calitatea materialului din care este confecţionat cît şi prin inscripţiile pe care le poartă; capacitatea, formatul şi modul de închidere să fie similare prescripţiilor standardelor internaţionale; rezistenţa lor să asigure păstrarea calităţii mărfii pînă la destinatar, indiferent de numărul sau natura manipulaţiilor; preţul lui să fie inclus în costul mărfii. În acest caz, din punctul nostru de vedere în calitate de vînzători, ambalajul trebuie să fie ieftin, pentru a nu greva prea mult asupra costului total al mărfii şi a nu influenţa negativ rentabilitatea exportului.

Dacă pînă în anii trecuţi, cînd la anumite mărfuri volumul mondial al cererilor era mai mare decît cel al ofertelor, ne puteam îngădui folosirea unor ambalaje diferite de cele uzitate pe piaţa internaţională, însă ieftine, în prezent dacă am persista pe aceeaşi linie ar însemna să acceptăm de bună voie eliminarea noastră de pe piaţă.

Concurenţa în sectorul materialelor pentru ambalat, cartonul şi hîrtia pergamentată contra tablei şi lemnului, celofanul şi foliile plastice contra cartonului şi hîrtiei etc., oferă tehnicienilor din industria noastră un cîmp vast de posibilităţi pentru realizarea de ambalaje la nivelul tehnicii moderne.

Dacă pentru medicamente, specialităţi farmaceutice, cosmetice şi alte produse livrabile în general în ambalaje mici, se pune problema unor ambalaje cît mai prezentabile ca formă, culori şi grafică şi în a căror valoare de export mîna de lucru ocupă un procent important, pentru produsele de masă — şi în special pentru cele ieftine — problema centrală o constituie tocmai eliminarea ambalajului.

De exemplu, soda calcinată este un produs de masă sub formă de pudră (sodă clacinată uşoară) sau sub formă granulată (sodă calcinată grea). Pînă în prezent produsul se exportă ambalat în saci a 50 kg neto. Dezavantajele transportului în saci sînt următoarele: contravaloarea sacilor, însăcuirea şi manipulaţiile multiple scumpesc preţul produsului, micşorînd, în final, rentabilitatea la export; sacii, atît prin sistemul de închidere care nu este perfect etanş, cît şi prin procentul de umiditate pe care îl conţin, măresc procentajul de apă al sodei, care este un produs higroscopic.

Impurificarea mărfii se accentuează şi mai mult în timpul transportului, cînd sacii, care se deshidratează din cauza temperaturii mărfii în momentul însăcuirii (70—90°C), devin friabili, se rup şi permit risipirea mărfii pe platforme sau ulterior în depozite.

Pentru eliminarea defecţiunilor arătate, pentru păstrarea calităţii mărfii pînă în depozitul cumpărătorului, precum şi pentru mărirea rentabilităţii prin raţionalizarea transportului, în ţările industrializate soda se vehiculează în majoritate în vrac, cu containere de mare capacitate (45—50 t).

Avantajele care derivă din această metodă sînt multiple: containerele sînt perfect etanşe, asigurînd astfel păstrarea intactă a calităţilor mărfii (se evită atît modificările în componenţa chimică a produsului, cît şi granularea prin aglomerări, datorită absorbţiei de umiditate); se elimină impurificarea mărfii prin contactul cu ambalajul; se realizează economii importante în lei per tonă, aşa după cum ilustrează următorul calcul informativ:

— eliminarea ambalajului	lei 53
— eliminarea cheltuielilor de manipulare	lei 42,80
— economii de transport prin micşorarea numărului de vagoane	lei 4
Total economii/t,	lei 99,80

Această economie reprezintă:
— 99 800 lei la 1 000 t;
— 998 000 lei la 10 000 t;
— 4 990 000 lei la 50 000 t.

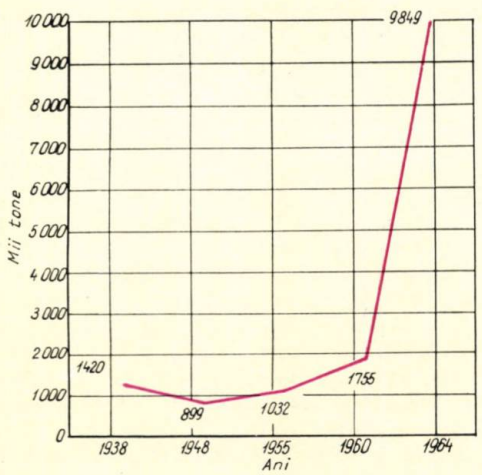
Aceste economii se realizează de noi în calitate de vînzători ai mărfii franco frontiera română.

Încărcarea în containere se poate face fie prin procedeul sub vid prin aspiraţie, fie prin procedeul sub presiune prin refulare sau eventual combinate. În prezent, la noi în ţară, se utilizează containere pe scară restrînsă în transportul cimentului.

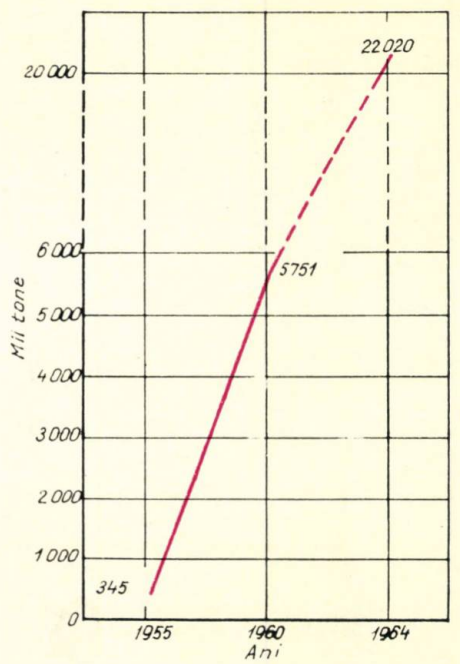
Procedeul poate fi extins şi la produsele chimice de masă sub formă de pulbere, atît în transportul intern, cît şi în transporturile externe.

★

Din cele cîteva aspecte prezentate în articol se pot desprinde sarcinile lucrătorilor din industria chimică pentru îmbunătăţirea calităţii produselor la export. În raportul celui de-al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român tovarăşul N. Ceauşescu a arătat: «În anii care urmează este necesar să se intensifice în toate ramurile economiei naţionale acţiunea de îmbunătăţire sistematică a calităţii produselor, de ridicare a caracteristicilor lor tehnice şi economice. Aceasta va trebui să constituie o preocupare de prim ordin a organelor de conducere din economie, a întreprinderilor, a tuturor oamenilor muncii, fiind o condiţie de bază pentru satisfacerea nevoilor de producţie şi consum, pentru creşterea eficienţei economice a industriei şi pentru a face ca mărfurile româneşti să fie competitive pe piaţa externă».



Dinamica producţiei de acetonă în ţara noastră în perioada 1938—1964.



Dinamica producţiei de fenoli în ţara noastră în perioada 1955—1964.

I. Velea, M. Klang, T. Vexler, D. Cornilescu și N. Duinea

CONTRIBUȚII LA STABILIZAREA POLIMERILOR VINILICI CU SĂPUNURI METALICE

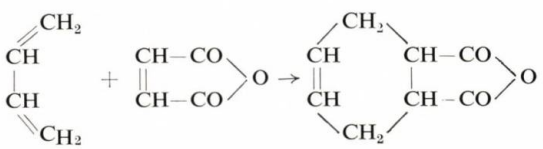
Nota I

În cadrul acestei note se prezintă unele rezultate obținute la stabilizarea polimerilor vinilici, folosind săpunuri metalice de plumb ai căror acizi grași au grade diferite de nesaturare.

Unele săruri ale acizilor nesaturați, cum ar fi maleații, prezintă proprietăți deosebite de stabilizare a polimerilor vinilici. În acest sens sînt citate maleatul bazic de plumb și maleatul de dibutilstaniu.

Chevassus și de Broutelles [1] emit ipoteza că activitatea de stabilizare mărită a acestor compuși s-ar datora gradului lor de nesaturare.

Ipoteza menționată se bazează pe reacția Diels-Alder privind adiția anhidridei maleice la compuși care cuprind în moleculă duble legături conjugate, cum ar fi butadiena și izoprenul:



Reacții similare sînt citate pentru acidul acrilic, nitrilul acrilic, chinone, naftochinone, acidul acetilendicarbonic etc.

Grummit [2] susține că sărurile alcaline și alcalino-pămîntoase ale acizilor nesaturați $\alpha-\beta$, $\gamma-\delta$ cu cinci atomi de carbon în moleculă prezintă, de asemenea, bune calități de stabilizare termică a PVC. Se dă ca exemplu următoarea sare de calciu:

$$(CH_3-CH=CH-CH=CHCOO)_2Ca$$

Pe de altă parte s-a dovedit că în cursul degradării policlorurii, polimerul prezintă reacții specifice produselor nesaturate, care apar datorită combinației clorului cu hidrogenul învecinat.

Se admite, de asemenea, existența următoarei structuri dienice cu duble legături conjugate:

$$(-CHCl-CH_2)_m \rightarrow$$

$$\rightarrow CHCl-CH_2-(-CH=CH-CH=CH-)_n-CHCl-CH_2$$

Această structură este asemănătoare cu a carotenelor.

Este dovedit faptul că, la temperaturi ridicate, PVC își schimbă culoarea, care variază de la o nuanță gălbuie spre roșu. Acest fapt constituie un argument în plus pentru a admite apariția în cursul degradării a unei structuri polienice cu duble legături conjugate.

Karer și Kuhn [1] atribuie culoarea carotenelor prezenței în moleculă a dublelor legături conjugate. Hidrocarburi din clasa carotenelor, cum ar fi ($C_{40}H_{56}$), dau pigmentarea roșie a numeroase plante vegetale. Derivații oxigenați ai unor hidrocarburi, cum ar fi astracina ($C_{40}H_{48}O_4$) sau astraxantena ($C_{40}H_{52}O_4$), au fost identificați în carapacea langustelor și homarilor.

Se întîlnesc, de asemenea, reacții ale unor compuși nesaturați de tipul anhidridei maleice cu alți polimeri. Astfel, Bacon și Farmer [4] descriu reacția anhidridei maleice cu cauciucul natural, cu toate că acesta nu conține duble legături conjugate.

Deși se admite o activitate de stabilizare mărită a PVC în cazul folosirii compușilor nesaturați, literatura de specialitate nu prezintă date privind influența

Tabela 1

Acid stearic, %	Acid ricinoleic, %	Acid oleic, %	Acid linoleic, %	Indice iod	Indice oxidril
100	0	0	0	10	0
90	10	0	0	17,5	19
80	20	0	0	25,5	38
70	30	0	0	33	56,5
50	50	0	0	52	95
30	70	0	0	63	133
0	100	0	0	84	188
90	0	10	0	18	0
80	0	20	0	26	0
70	0	30	0	34	0
50	0	50	0	49	0
30	0	70	0	65	0
0	0	100	0	88,5	0
90	0	0	10	27	0
80	0	0	20	44	0
70	0	0	30	59	0
50	0	0	50	94	0
30	0	0	70	127	0
0	0	0	100	176	0

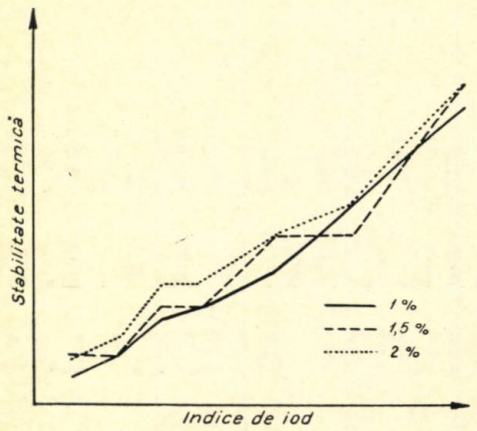


Fig. 1. Amestec de stearat de plumb și oleat de plumb.

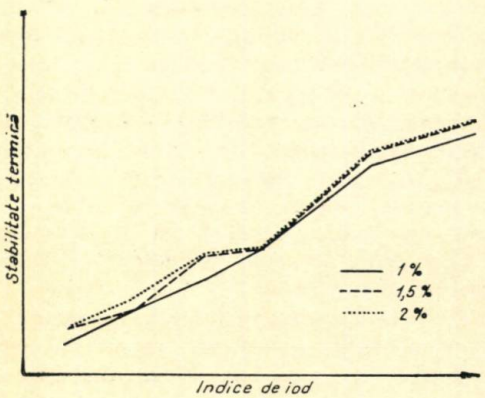


Fig. 2. Amestec de stearat de plumb și linoleat de plumb.

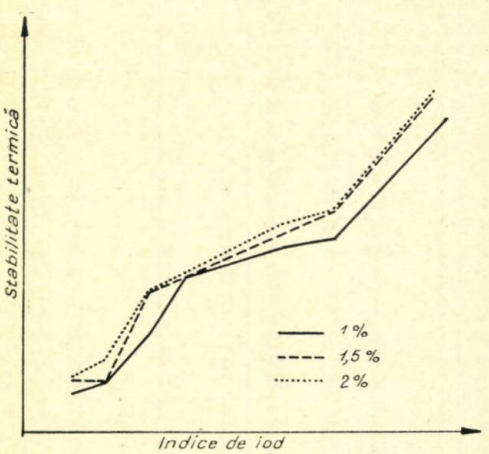


Fig. 3. Amestec de stearat de plumb și ricinoleat de plumb.

numărului de duble legături, precum și poziția lor în moleculă.

În prezenta notă s-a urmărit:

1. Variația stabilității termice a policlorurii de vinil stabilizate cu amestecuri de săpunuri de plumb din acizii: stearic, oleic, linoleic, ricinoleic, corelînd această variație cu aceea a indicelui de iod al acidului gras.

2. Variația stabilității termice atît conform proiect ISO 216—1960 (decelare de HCl cu Roșu de Congo), cît și prin metoda schimbării culorii conform proiect ISO 217—1960. S-a luat în considerare și metoda schimbării culorii pentru a putea urmări în timpul degradării PVC atît formarea structurii dienice (variația culorii) cît și blocarea dublelor legături conjugate prin reacțiile « filodienice» cu acizii grași nesaturați.

3. Valorificarea rațională a unor surse de materii prime, cum ar fi amestecul de acizi monocarboxilici obținuți ca produs colateral la fabricarea acidului sebacic.

În vederea experimentării celor menționate, s-au preparat amestecuri de săpunuri din acizi saturați și nesaturați la proporții diferite, după cum rezultă din tabela 1.

Săpunurile s-au obținut prin metoda fuziunii, folosindu-se pentru saponificare litarga purificată cu concentrația de 99,5% PbO și lipsită de plumb metalic.

Raportul molar acid gras: oxid de plumb a fost 2:1,05.

După Druesedow și Gibbs [5] săpunul de plumb ar putea fi catalizator de oxidare la temperaturi ridicate pentru uleiurile sicative. Ținînd seamă de această indicație, s-a făcut saponificarea acizilor grași nesaturați la temperatură relativ scăzută, de $90 \pm 2°C$, pentru a se evita eventualele fenomene de oxidare la dubla legătură.

Consistența produselor obținute variază de la săpunuri solide (stearatul de plumb 100%), avînd p.t.=82°C, la săpunuri semifluide (linoleatul de plumb 100%).

Săpunurile preparate au fost amestecate cu dioctilftalat în proporție de 1/3 săpun de plumb/dioctilftalat.

După cum rezultă din tabela 2 conținutul în PbO al săpunurilor folosite este practic constant.

Săpunurile de plumb astfel preparate au fost folosite la stabilizarea unor recepturi de PVC pentru uz electrotehnic, după cum rezultă din tabela 3.

De asemenea, în aceeași tabelă s-a urmărit și variația cantităților de săpun de plumb în receptura de PVC.

Amestecurile omogenizate într-un mojar în șarje de 100 g au fost trecute pe un valț încălzit la $170 \pm 10°C$ timp de 5 s.

În tabelele 4, 5 și 6 și figurile 1, 2 și 3 se dă variația stabilității termice determinate prin metoda ISO (decelare de HCl cu Roșu de Congo), în funcție de indicele de iod pentru diverse amestecuri de săpunuri.

Din tabela 4 și figura 1 (în cazul folosirii unui amestec de stearat de plumb și oleat de plumb) rezultă:

— Stabilitatea termică a compoundurilor din PVC crește cu gradul de nesaturare al amestecului de acizi grași. Pentru aceeași cantitate de săpun

Tabela 2

Săpunul	PbO activ, %
Stearat de plumb	28,7
Oleat de plumb	28,8
Linoleat de plumb	28,9
Ricinoleat de plumb	27,9

(practic pentru același conținut în PbO) stabilitatea termică a PVC în cazul folosirii oleatului de plumb este cu 27% mai mare decît în cazul stabilizării cu stearat de plumb.

— Majorarea procentului din același săpun de plumb în compoundurile de PVC nu duce la o variație sensibilă a stabilității termice.

Din tabela 5 și figura 2 (în cazul folosirii unui amestec de stearat de plumb și linoleat de plumb) rezultă:

— Stabilitatea termică a compoundurilor din PVC crește o dată cu creșterea gradului de nesaturare al amestecului de acizi grași. Pentru aceeași cantitate de săpun de plumb (și practic același conținut în PbO activ) stabilitatea termică a PVC în cazul folosirii linoleatului de plumb este cu 32,5% mai mare decît în cazul stabilizării cu stearat de plumb.

— Majorarea procentului din același săpun de plumb în compoundurile de PVC nu duce la o variație sensibilă a stabilității termice.

Din tabela 6 și figura 3 (în cazul folosirii unui amestec de stearat de plumb și ricinoleat de plumb) rezultă:

— Stabilitatea termică a compoundurilor din PVC crește o dată cu creșterea gradului de nesaturare al amestecului de acizi grași. Pentru aceeași cantitate de săpun de plumb (și practic pentru același conținut în PbO activ) stabilitatea termică a PVC în cazul folosirii ricinoleatului de plumb este cu 30% mai mare decît în cazul stabilizării cu stearat de plumb.

— Majorarea procentului din același săpun de plumb în compoundurile de PVC nu duce la o variație sensibilă a stabilității termice.

Determinarea stabilității conform proiect ISO 216—1960 (decelare de HCl cu Roșu de Congo) considerăm că nu este suficientă pentru a caracteriza capacitatea de stabilizare.

Asocierea metodei de determinare a stabilității termice conform proiect ISO 217—1960 cu citirea variației culorii la un fotocolorimetru Pulfrich poate da indicații mai precise asupra apariției și blocării dublelor legături conjugate din polimerul parțial degradat.

Tabela 3

PVC — S, Borzești, KW 67—70	100	100	100
Dioctilftalat	40	40	40
Sulfat tribazic de plumb	4	4	4
Săpun de plumb	1	1,5	2

În scopul determinării menționate s-au tăiat folii din PVC și s-au introdus într-o etuvă termostatată la 175±2°C, luîndu-se probe la 5, 10, 20 și 30 s. Apoi s-au tăiat pătrate de 40/40 mm, cărora li s-a determinat gradul de alb la fotocolorimetru. Pentru calculul gradului de alb s-a considerat ca etalon o placă de barită al cărui grad de alb a fost considerat 100.

În tabela 7 se reproduc rezultatele obținute, de unde rezultă:

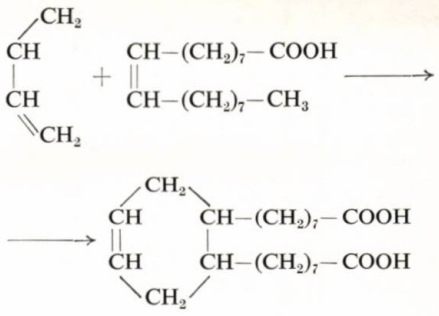
— În cazul stabilizării PVC cu amestecuri de stearat de plumb și oleat de plumb și stearat de plumb și ricinoleat de plumb, gradul de alb crește cu creșterea gradului de nesaturare al acizilor grași. Astfel, în cazul folosirii oleatului de plumb, gradul de alb al PVC este pentru 30 s de etuvare cu 22% mai mare decît în cazul folosirii stearatului de plumb. În cazul folosirii ricinoleatului de plumb, gradul de alb al PVC este pentru 30 s de etuvare cu 27% mai mare decît în cazul folosirii stearatului de plumb.

— În cazul stabilizării PVC cu amestecuri de stearat de plumb și linoleat de plumb nu se observă decît oușoară creștere a gradului de alb al PVC cu toată creșterea accentuată a gradului de nesaturare.

Din analiza datelor experimentale obținute și a considerațiilor teoretice din literatura de specialitate se deduc următoarele:

— Pe lîngă rolul caracteristic pe care îl are orice săpun metalic de a capta acidul clorhidric, săpunurile din acid oleic și ricinoleic au proprietatea de a bloca dublele legături conjugate care iau naștere datorită degradării termice a PVC.

Întrucît reacția dintre forma dienică degradată a PVC și acizii oleic sau ricinoleic este o reacție clasică « filodienică », ea decurge după cum urmează:



Acest mecanism de reacție este confirmat de creșterea gradului de alb al PVC stabilizat cu oleat și ricinoleat de plumb, comparativ cu PVC stabilizat cu stearat de plumb.

În cazul stabilizării PVC cu linoleat de plumb, stabilitatea termică (decelare de HCl cu Roșu de Congo) crește cu gradul de nesaturare, dar gradul de alb al foliei de PVC expuse degradării termice prin etuvare nu variază sensibil, fiind de același ordin cu al materialului stabilizat cu stearat de plumb. Acest lucru este cauzat de faptul că acidul linoleic nu dă reacția Diels-Alder și nu poate bloca dublele legături conjugate din forma dienică a polimerului degradat.

Totuși, capacitatea de captare a acidului clorhidric de către linoleatul de plumb este superioară capacității de captare a stearatului de plumb, fiind

Tabela 4

Numărul probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Procent săpun Pb din acid stearic şi acid oleic	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2
Indice iod	10	10	10	18	18	18	26	26	26	34	34	34	49	49	49	65	65	65	88,5	88,5	88,5
Stabilitate termică la 180°C	147	150	150	150	150	153	158	160	165	160	160	165	168	175	175	181	181	181	200	205	205

Tabela 5

Numărul probei	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Procent săpun Pb din acid stearic şi acid linoleic	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2
Indice iod	10	10	10	27	27	27	44	44	44	59	59	59	94	94	94	127	127	127	176	176	176
Stabilitate termică la 180°C	147	150	150	155	155	158	162	168	168	170	170	170	192	195	195	205	208	208	221	223	223

Tabela 6

Numărul probei	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Procent săpun Pb din acid stearic şi acid ricinoleic	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2
Indice iod	10	10	10	17,5	17,5	17,5	25,5	25,5	25,5	33	33	33	52	52	52	63	63	63	84	84	84
Indice oxidril	0	0	0	19	19	19	38	38	38	56,5	56,5	56,5	95	95	95	133	133	133	188,5	188,5	188,5
Stabilitate termică la 180°C	147	150	150	150	150	155	160	168	168	172	172	172	178	180	182	180	185	185	202	210	210

Tabela 7

Numărul probei*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Grad de alb, % 5′	72	76	76	72	76	76	72	76	77	74	78	78	79	81	81	82	82	82	85	87	87	72	76	76	72
Grad de alb, % 10′	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	70	70	68	73	73	70	75	75	70	78	78	65	65	65	65
Grad de alb, % 20′	58	60	62	60	60	62	60	60	65	60	62	62	63	66	66	66	68	68	66	70	70	58	60	62	59
Grad de alb, % 30′	55	57	57	60	60	60	60	60	62	62	62	62	62	62	62	65	67	67	67	70	70	55	57	57	56

* Numărul probei din tabelă corespunde numărului probei din tabelele 4, 5 şi 6.

totodată proporţională cu creşterea gradului de nesaturare. Acest lucru este cauzat de gradul de nesaturare al acidului linoleic, care dă o serie de reacţii tipice cu acidul clorhidric, după cum urmează:

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + 2HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_4-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CHCl-(CH_2)_7COOH$$

La temperatura de 175°C mai sînt posibile şi reacţiile:

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_4-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_7-COOH$$

$$CH_3-(CH_2)_4-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_7-COOH + HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_4-\underset{OH\ \ Cl}{CH-CH}-CH_2-\underset{OH\ \ Cl}{CH-CH}-(CH_2)_7-COOH$$

Pornind de la aceste date şi în scopul valorificării superioare a diverselor baze de materii prime grase în R.P.R., autorii au considerat că este importantă valorificarea sub formă de săpunuri metalice a acizilor monocarboxilici de la fabrica SIN.

Acizii monocarboxilici se obţin ca produs colateral la fabricarea acidului sebacic din ulei de ricin.

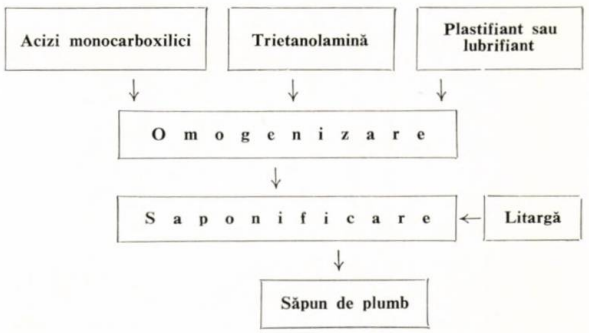
Caracteristicile medii ale acizilor monocarboxilici sînt:

— indice de saponificare	190 mg KOH
— indice de aciditate	185 mg KOH
— indice de oxidril	40 mg KOH
— indice de iod	38
— titru	10°C

Datorită titrului scăzut al acizilor monocarboxilici, prepararea săpunului de plumb prin metoda dublului schimb ionic nu este posibilă, întrucît uscarea produsului ridică în final unele probleme tehnice deosebite (vid înaintat). Totodată, saponificarea cu oxid de plumb duce la un săpun de plumb cu p.t.=40°C. Măcinarea unui săpun cu un punct de topire atît de scăzut este imposibilă, indiferent de tipul de moară folosit (moară cu ciocane, moară cu bile, perplex).

Faţă de greutăţile tehnologice ridicate la fabricarea produsului s-a considerat că singura soluţie avantajoasă de obţinere a săpunului de plumb din acizi monocarboxilici este prepararea săpunului de plumb sub formă de pastă în plastifiant (dioctilftalat) sau în lubrifiant (ulei de transformator).

Schema tehnologică a obţinerii săpunului de plumb pastă este următoarea:



Saponificarea acizilor monocarboxilici s-a făcut cu litargă purificată (cu un conţinut de 99,5% oxid de plumb socotit în substanţă uscată). Saponificarea s-a făcut atît cu litargă uscată şi măcinată cît şi cu litargă umedă. Rezultatele sînt similare. Considerăm că folosirea litargei umede prezintă o garanţie pentru acţiunea toxică a prafului de plumb.

Raportul molar optim de saponificare acizi monocarboxilici: oxid de plumb este 2:1,05.

Saponificarea s-a făcut în mediu de dioctilftalat sau ulei de transformator, folosind în acelaşi timp ca agent de peptizare trietanolamină în proporţie de 0,5%. Temperatura de saponificare a fost de 80—90°C.

Pentru obţinerea unui raport optim săpun de plumb: dioctilftalat sau săpun de plumb: ulei de transformator în aşa fel încît plastifiantul sau lubrifiantul să nu separe din sistem, s-au făcut încercări menţinînd constantă cantitatea de săpun de plumb şi variind cantităţile de plastifiant şi lubrifiant.

În tabelele 8 şi 9 sînt prezentate rezultatele privind influenţa variaţiei conţinutului de plastifiant şi lubrifiant asupra sistemului.

Săpunurile de plumb astfel preparate au fost folosite pentru stabilizarea unor compounduri de

26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
76	76	72	76	76	74	76	76	76	79	79	77	79	79	77	80	80	72	76	76	72	76	76	72	78	78	75	80	80	77	80	80	81	85	85	83	88	90
65	65	65	65	65	65	67	67	67	69	69	67	70	70	67	70	70	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	70	70	66	70	72	70	73	75	73	75	78
60	62	60	60	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	64	64	58	60	62	58	60	62	60	60	62	63	65	65	65	65	67	68	68	70	70	70	72
56	57	56	57	57	57	59	59	59	59	59	59	59	60	60	62	62	55	57	57	55	57	57	60	60	60	62	62	62	62	62	65	65	65	70	70	70	70

Tabela 8

Raport săpun plumb: dioctilftalat	Stabilitatea sistemului la 25°C, h
10	0
5	0
3	2
2,5	24
2	500
1,81	500
1,66	500
1,43	2
1,25	2

Tabela 9

Raport săpun plumb: ulei de transformator	Stabilitatea sistemului la 25°C, h
10	48
5	500
3	500
2,5	96
2	96
1,81	48
1,66	0
1,43	0
1,25	0

Tabela 10

Rețeta	1	2	3	4
PVC — S, Borzești, KW 67—70	70	70	70	70
Dioctilftalat	28	28	—	—
Sulfat tribazic de plumb	2,8	2,8	—	—
Săpun de plumb din acizi grași C_{19}—C_{22}	0,95	—	2,9	—
Săpun de plumb* din acizi monocarboxilici	—	0,95	—	2,9
Ulei de transformator	0,3	0,3	1,45	1,45
Stabilitatea termică la 180°C	62,5	83	58	74

* Săpunul de plumb este exprimat în produs activ de 100%.

Tabela 11

	Stabilitatea termică			
PVC stabilizat cu săpun din acizi grași sintetici C_{19}—C_{22}	150	185	150	152
PVC stabilizat cu săpun din acizi monocarboxilici	240	241	223	238

PVC dur și plastifiat. În tabela 10 se dau exemple de folosire a săpunului de plumb sub formă de pastă în plastifiant.

Amestecurile au fost omogenizate într-un mojar în șarje de 100 g și au fost trecute pe un valț încălzit de 170 ± 10°C.

Rezultatele obținute la nivel de laborator au confirmat cercetările anterioare, și anume că un săpun de plumb al cărui acid gras are un grad de nesaturare mai mare stabilizează mai bine PVC decît un săpun de plumb din acizi grași saturați.

Bazați pe verificările de laborator, s-a procedat la experimentarea industrială. În acest scop s-au stabilizat amestecuri de PVC pentru obținerea de granule destinate izolațiilor în industria electrotehnică.

Rețeta folosită a fost următoarea:

PVC — S, Borzești, KW 67—70	275	kg
Dioctilftalat	110	kg
Sulfat tribazic de plumb	11	kg
Săpun de plumb (substanță activă)	3,7	kg
Bioxid de titan	0,1	kg
Colorant	1	kg

Compoundul de PVC a fost în prealabil malaxat la rece și apoi granulat pe utilaj industrial de tip Cocneter.

Comparativ, s-au făcut șarje industriale atît cu săpun de plumb din acizi monocarboxilici cît și cu săpun de plumb din acizi grași sintetici C_{19}—C_{22}.

În ceea ce privește PVC, s-a folosit același lot provenit din producția Combinatului chimic-Borzești (PVC dry-blend).

În tabela 11 se dau stabilitățile termice conform proiect ISO 216—1960.

Precizăm că folosirea săpunului de plumb pastă înlătură noxele ce apar atît la sinteza stabilizatorului cît și în prelucrarea PVC. La sinteza săpunului se poate lucra cu litargă umedă înlăturîndu-se faza de măcinare. În industria de prelucrare a PVC nu se mai manipulează praful de săpun de plumb, care constituie o sursă permanentă de noxe.

Concluzii

— În cazul stabilizării PVC cu săpun de plumb, stabilitatea termică variază cu gradul de nesaturare al acizilor grași din care sînt fabricate săpunurile.

— Săpunurile de plumb din acizi nesaturați, care au o singură dublă legătură în moleculă, prezintă o mai bună stabilitate termică prin metoda etuvării, ca urmare a faptului că dau reacțiile tip Diels-Alder cu dublele legături conjugate din polimerul degradat.

Determinarea stabilității termice a PVC (decelare de HCl cu Roșu de Congo) nu dă suficiente elemente de apreciere. Este necesară și asocierea metodei schimbării culorii cu citirea gradului de alb, pentru a obține indicații precise asupra apariției dublelor legături conjugate în polimerul degradat.

— S-au valorificat sub formă de săpunuri metalice acizii monocarboxilici obținuți ca produs colateral la fabricarea acidului sebacic la fabrica SIN.

Săpunurile de plumb din acești acizi prezintă calități superioare de stabilizare.

Bibliografie

1. Chevassus, F. și de Broutelles, R. La stabilisation de clorures de polyvinyle, Paris, Editura Amphora, 1957.
2. Grummit, O. I. În: U.S.P. 2 438 102, 1956.
3. Wartman, L. H. Heat and light degradation of vinyl chloride, resin. În: Ind. Eng. Chem. **47**, nr. 5, mai 1955, p. 1 013.
4. Farmer, E. H. În: Endeavour **3**, 1944, p. 72.
5. Druesedow, D. și Gibbs, C. F. Effect of heat and light an polyvinylchloride N.B.S. În: Circulaire **525**, 1953, p. 69.

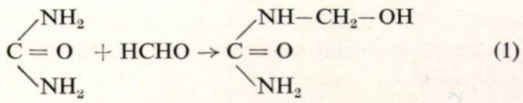
N. Cioc, I. Manu și El. Bălănescu

PREPARAREA ȘI UTILIZAREA ÎNGRĂȘĂMÎNTULUI COMPLEX CU AZOT LENT ASIMILABIL: UREOFORMFOSFORIC*

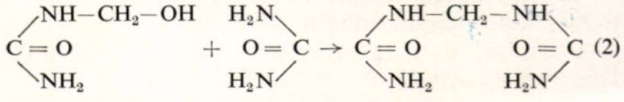
Îngrășămintele minerale clasice fac parte, în general, din categoria îngrășămintelor cu acțiune de scurtă durată, adică elementele nutritive din îngrășămînt se epuizează înainte ca planta să fi terminat ciclul de vegetație. Acest fapt a determinat studierea unei serii de îngrășăminte lent asimilabile, printre care și produsul de condensare ureoformaldehidic, denumit « ureoform ».

În literatura de specialitate sînt puține indicații privitoare la tehnologia fabricării ureoformului. In lucrarea [1] autorii publică un articol în care descriu metoda de obținere și proprietățile fizice și chimice ale acestui produs.

Ureoformul rezultă prin subcondensarea ureii cu aldehidă formică în prezența unui catalizator acid (de obicei cantități mici de acid sulfuric). Produsul utilizat în agricultură rezultă prin reacțiile:



(1)



(2)

Se consideră că în primul stadiu se produce reacția de formare a metilolderivaților ureii, care în mediu acid reacționează în continuare cu o nouă moleculă de uree.

Produsul final este format dintr-un amestec de produse condensate și se prezintă sub formă de pulbere albă cu peste 40% N_2, din care 75% azot lent asimilabil. Reacția descrisă anterior decurge în soluții apoase de aldehidă formică și uree. Masa condensată se separă prin filtrare după o durată de reacție de o oră. Uscarea se face la 70—80°C.

După datele autorilor menționați parametrii procesului sînt: pH=3,5; temperatura 30°C; raportul molar U/F=1,6:1; durata reacției o oră. Randamentul în produs solid este de 74—75%. Reacția se produce în mediu de acid sulfuric, iar în final acidul este neutralizat cu carbonat de calciu. Rezultă ca produs secundar o cantitate oarecare de sulfat de calciu.

Creșterea pH-ului soluției micșorează puțin conținutul în azot total, în schimb crește cantitatea de azot solubil, adică crește indicele de asimilare. Deci la pH ridicat, calitatea produsului crește în dauna randamentului. Astfel, la pH=2,5 randamentul în produs condensat, calculat la 100 g uree este de circa 70 g, pe cînd la pH=4,5, randamentul scade sub 20 g. Influența raportului molar U/F acționează în același sens cu pH-ul.

Menținînd aceleași condiții de reacție și variind raportul molar U/F de la 1:1 la 3:1, conținutul în azot solubil crește, dar scade randamentul în produs condensat. Creșterea temperaturii de reacție de la 20 la 70°C are un efect contrar.

Cele arătate sînt în acord cu mecanismul de reacție. Micșorarea solubilității ureoformului prin scăderea pH-ului trebuie explicată prin cataliza reacției de formare a metilolderivaților cu ionii de H^+.

Mărirea solubilității produsului de condensare prin mărirea raportului U/F este legată de faptul că produșii primari ai reacției, metilolderivații, reacționează preponderent cu moleculele de uree, formînd lanțuri mai scurte decît atunci cînd metilolderivații ar reacționa între ei.

Ridicarea temperaturii și mărirea duratei de reacție permit obținerea unui produs cu solubilitate scăzută, prin mărirea lanțului produsului condensat. Astfel, combinînd condițiile, se pot obține produși condensați de ureoformaldehidă cu cele mai diferite proprietăți.

Studiul de față a fost început prin încercări de îmbunătățire a randamentului și a calității produsului. Ca o primă ipoteză s-a considerat că ar putea rezulta unele avantaje dacă reacția de formare a

* Facultatea de chimie — Universitatea București. Institutul agronomic « N. Bălcescu » — București.

Tabela 1

Nr. experienţelor	Raportul molar U/F	pH		Randamentul, %	N_{total}	$N_{solubil}$
		Etapa I	Etapa II			
1	1,6:1	3,5		74	31,0	30,1
2	2 :1	8	3,5	83	32,2	32,0
3	1,8:1	8	3,5	82	31,5	31,3
4	1,6:1	8	3,5	81	30,9	30,0
5	2 :1	11	3,5	85	33,0	30,0
6	1,8:1	11	3,5	83	31,5	30,0
7	1,6:1	11	3,5	82	30,0	29,7
8	1,6:1	13	3	96	32,7	31,0

ureoformului s-ar produce în două trepte, conform cu schema de reacţie a procesului: *a)* reacţia dintre uree şi aldehidă formică cu formarea metilolureii şi *b)* reacţia de condensare dintre aceasta şi o nouă moleculă de uree.

În acest scop s-au introdus în reacţie cantităţile stoechiometrice în moli de uree şi formaldehidă.

În prima etapă a reacţiei s-a lucrat la *p*H alcalin timp de 30 min, apoi în etapa a doua s-a introdus

Tabela 2

Nr. experienţelor	Raportul molar U/F	*p*H	Randamentul, %	N_{total}	$N_{solubil}$	Temperatura finală, °C
1	2 :1	3,5	93	32,7	32,0	10
2	1,8:1	3,5	90	32,6	32,1	10
3	1,6:1	3,5	89	31,8	31,4	10

acid sulfuric 20% pînă la *p*H=3,5. Reacţia a mai continuat încă 30 min iar temperatura s-a menţinut la 30°C.

În tabela 1 s-au notat rezultatele obţinute: experienţa 1 corespunde cu metoda descrisă (din literatura de specialitate), iar experienţele 2—8 sînt efectuate în condiţii diferite de concentraţie, *p*H şi în două etape. Comparativ cu sinteza-etalon, randamentul în produs condensat, prin modificarea adusă, creşte cu 12%.

O altă serie de încercări în sensul măririi randamentului s-a efectuat prin scăderea temperaturii la sfîrşitul reacţiei după neutralizare, în condiţiile reacţiei într-o singură etapă. Astfel, printr-o răcire a soluţiei cu precipitat după neutralizare de la 30 la 10—12°C, s-a observat că se obţine, de asemenea, un spor de randament de 12—16 %, după cum rezultă din tabela 2. Rezultă că se poate realiza un spor de randament fără să se lucreze în două etape.

Tabela 3

Îngrăşămînt	Sol de Băneasa fără îngrăşămînt	Sol cu azotat de amoniu, după 100 de zile	Sol cu ureoformfosforic, după 100 de zile
N_{total}, %	0,01	0,015	0,4

Luînd în considerare faptul că sinteza descrisă în literatura de specialitate consumă carbonat de calciu şi acid sulfuric rezultînd în reacţie sulfat de calciu — produs secundar — s-a efectuat o altă serie de experienţe, în care s-a realizat aciditatea soluţiei cu superfosfat, care o dată cu cantitatea de ioni H^+ necesară reacţiei prezintă şi interesul că se adaugă o componentă utilă produsului final. În modul acesta se poate obţine un nou îngrăşămînt cu azot lent asimilabil şi cu fosfor solubil. Pentru aceasta s-a utilizat superfosfat de fabricaţie « Năvodari », cu compoziţia: 3,01% P_2O_5 liber; 15,05% P_2O_5 solubil; 18% P_2O_5 asimilabil şi anume 10—15 g superfosfat raportat la 100 g ureoform rezultat. Produsul final conţine o cantitate de 2—3% P_2O_5 asimilabil şi 32% azot lent asimilabil.

În condiţii optime ale procesului: U/F=2:1; *p*H=3,5; temperatura 10°C, s-au preparat cantităţile necesare de produs ureoformfosforic, cu care s-a efectuat o serie de încercări pe diverse perioade de vegetaţie, comparativ cu azotatul de amoniu.

Experienţele s-au efectuat după normele obişnuite, cu nisip pur şi cu 50% nisip şi 50% sol de Băneasa. Cultura aleasă a fost grîul de toamnă, şi toate experienţele s-au efectuat la casa de vegetaţie a Institutului agronomic « N. Bălcescu »—Bucureşti.

Probele de vegetaţie au arătat clar că îngrăşămîntul ureoform este superior azotatului de amoniu, planta se dezvoltă mai bine şi este mai robustă.

Din solul pe care timp de 100 de zile au crescut plantele s-au luat probe, care, supuse analizei, au dat rezultatele în azot total prezentate în tabela 3.

Se remarcă faptul că produsul ureoformfosforic este un îngrăşămînt de calitate cu azot lent asimilabil, ceea ce îi conferă avantaje faţă de îngrăşămintele clasice, a căror perioadă de nutriţie este scurtă. S-a mai observat că ureoformul cu superfosfat se pretează a fi utilizat în condiţiile solurilor nisipoase.

În concluzie, în această lucrare se aduc unele îmbunătăţiri tehnologice de fabricare a îngrăşămîntului ureoformfosforic. Randamentul în produs final creşte cu 12—16%.

Se recomandă utilizarea îngrăşămîntului ureoformfosforic pentru culturi speciale şi cu o perioadă lungă de vegetaţie.

Bibliografie

Fridman, S. D. şi Klevka, V. A. In: J. Prikl. Himii, 34, 1961, p. 2 206—2 210.

Prof. dr. ing. K. Winnacker

TENDINȚE DE DEZVOLTARE A INDUSTRIEI CHIMICE*

Industria chimică este una dintre cele mai tinere ramuri ale industriei. Dezvoltarea ei a început de-abia acum 100 de ani, o dată cu elaborarea legilor de bază ale științelor naturii și cu obținerea de coloranți de sinteză și alte produse din domeniul chimiei organice. Aceste condiții au condus la apariția întreprinderilor chimice, care apoi s-au dezvoltat mai departe prin propriile lor forțe. Astăzi, industria chimică se găsește în centrul preocupărilor. Desfășurarea vieții noastre, sănătatea și igiena la om și animal, alimentația, îmbrăcămintea și creșterea nivelului de trai prin procurarea de bunuri de consum ieftine nu mai pot fi concepute fără o aprovizionare mereu crescîndă cu produse chimice vechi și noi. Așa s-a ajuns ca industria chimică, cel puțin în ultimii 15 ani, să prezinte o creștere mai intensă decît majoritatea celorlalte ramuri industriale (fig. 1).

În măsura în care cercetarea pătrunde în profunzime, se realizează noi produse chimice care devin în scurt timp bunuri de larg consum, iar pentru substanțele cunoscute se deschid domenii noi de aplicare. Industria chimică se găsește deci în fața situației fericite că nu numai numărul produselor, dar și domeniile lor de utilizare cuprind sectoare din ce în ce mai mari ale vieții moderne.

Pentru a face posibil acest lucru, sînt necesare permanente cercetări, care trebuie să se refere mai întîi la procurarea de materii prime și produse intermediare. Nu este suficient să se dezvolte anumite produse pentru scopuri speciale ci este necesar să se asigure baza producției. Aceasta creează necesitatea generală de a dezvolta o industrie chimică de bază și este, probabil, cauza pentru care, de multe ori, este greu să se dezvolte rapid o industrie chimică a bunurilor materiale în țări care pînă acum nu au avut astfel de condiții.

Posibilitățile de dezvoltare a unei industrii chimice depind de existența produselor de bază, ca: clor, sodă caustică, acid sulfuric, acid fosforic, acid azotic, benzen, etilenă, acetilenă etc., și de producerea lor într-o formă capabilă să intre în competiție și în cantitate suficientă.

În figura 2 se arată în mod concludent cum — urmînd dezvoltarea industriei chimice generale — a crescut necesarul de diferite materii prime. Se cunoaște dezvoltarea neobișnuit de puternică a fosforului, care se datorește, în esență, utilizării la condiționarea agenților de spălare pentru uz casnic. O pondere deosebită a dezvoltării o are clorul, care apare într-un număr mare de rășini sintetice și produse chimice organice, sau se folosește la obținerea acestora. Azotul este baza alimentației, carbidul și acidul sulfuric sînt de asemenea produse de bază ale industriei chimice.

Situația este similară în domeniul organic, unde materii prime simple, ca: benzen, olefine, clorură de vinil, stiren, glicol etc., sînt materii prime intermediare importante pentru industria chimică (fig. 3).

Amplasările uzinelor chimice sînt dependente în mod decisiv de sursa și costul energiei, al cărui consum a crescut mult în ultimii ani în Europa. Inițial, amplasarea uzinelor electrochimice a fost determinată de consumul de forță hidraulică, care apoi a devenit insuficientă. Exploatarea huilei a devenit prea scumpă în multe regiuni, lignitul constituind însă o bază energetică importantă mai ales în Europa centrală. În prezent, țițeiul și gazele naturale trec din

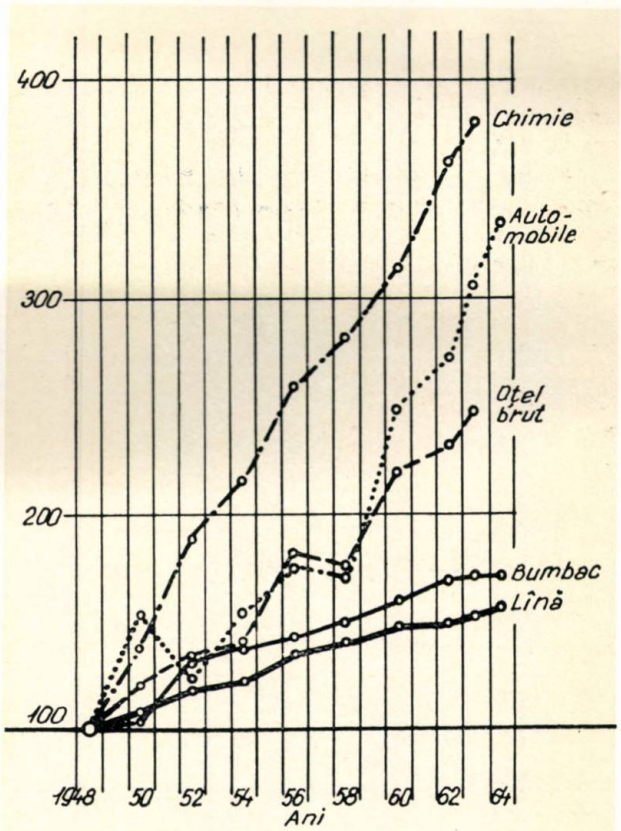


Fig. 1. Ratele de creștere a cîtorva ramuri industriale (mondial).

* Conferință ținută la 27 aprilie 1965 la Facultatea de chimie a Universității din București, cu ocazia vizitei în țara noastră a delegației uzinelor Farbwerke Hoechst A. G. (R. F. Germană).

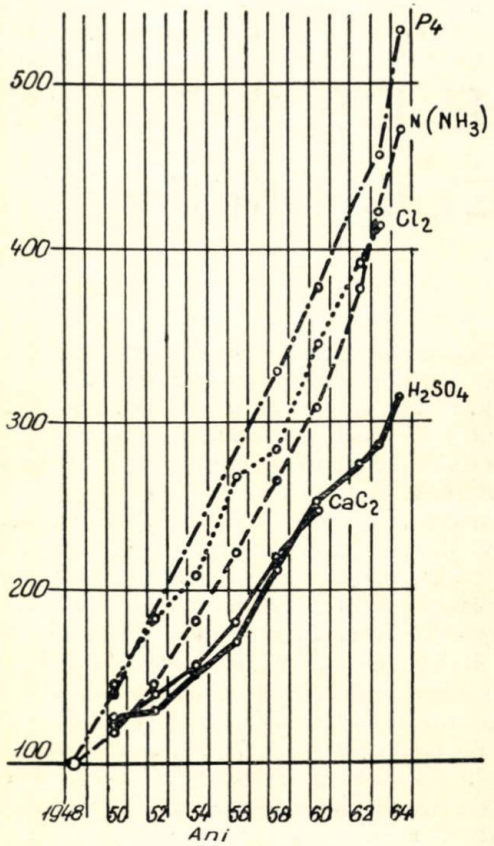


Fig. 2. Dezvoltarea cîtorva produse anorganice de bază (mondial).

ce în ce mai mult pe primul plan și reprezintă cea mai ieftină materie primă atît pentru obținerea de produse chimice, cît și ca sursă de energie. În prezent și energia atomică este în centrul interesului chimiștilor. Se poate prevedea un cost rezonabil și în plus această formă de energie este independentă de amplasare și astfel, va putea completa sursele tradiționale de energie. În prezent, în R.F.G., în unități mari se poate obține energie atomică la un preț de cost care poate concura cu acela al curentului convențional produs obișnuit. Trebuie să se mai amintească și faptul că producerea de energie atomică reprezintă pentru chimiști un cîmp de activitate bogat în domeniul cercetării și al producției.

Această dezvoltare a dus în ultimii ani la o continuă deplasare a surselor de energie primară, în cadrul producției totale de energie, care se va amplifica în viitor. Figura 4 reprezintă această dezvoltare, luîndu-se ca exemplu Europa de vest. Din punct de vedere absolut, cărbunele stagnează, în timp ce forța hidraulică mai ține pasul cu necesarul total de energie care este în continuă creștere. Această creștere provine de la noile surse de energie: țiței, gaze naturale și energie atomică, care cîștigă prin aceasta o pondere din ce în ce mai mare în întregul volum. În total, pentru viitorii 20 de ani, pentru domeniul economic considerat aici, industria chimică, se prevede o dublare a necesarului de energie.

În ceea ce privește domeniul materiilor prime și al produselor intermediare, industria chimică europeană a trebuit să se restructureze foarte mult în ultimii 15 ani, fiind și în prezent în continuă restruc-

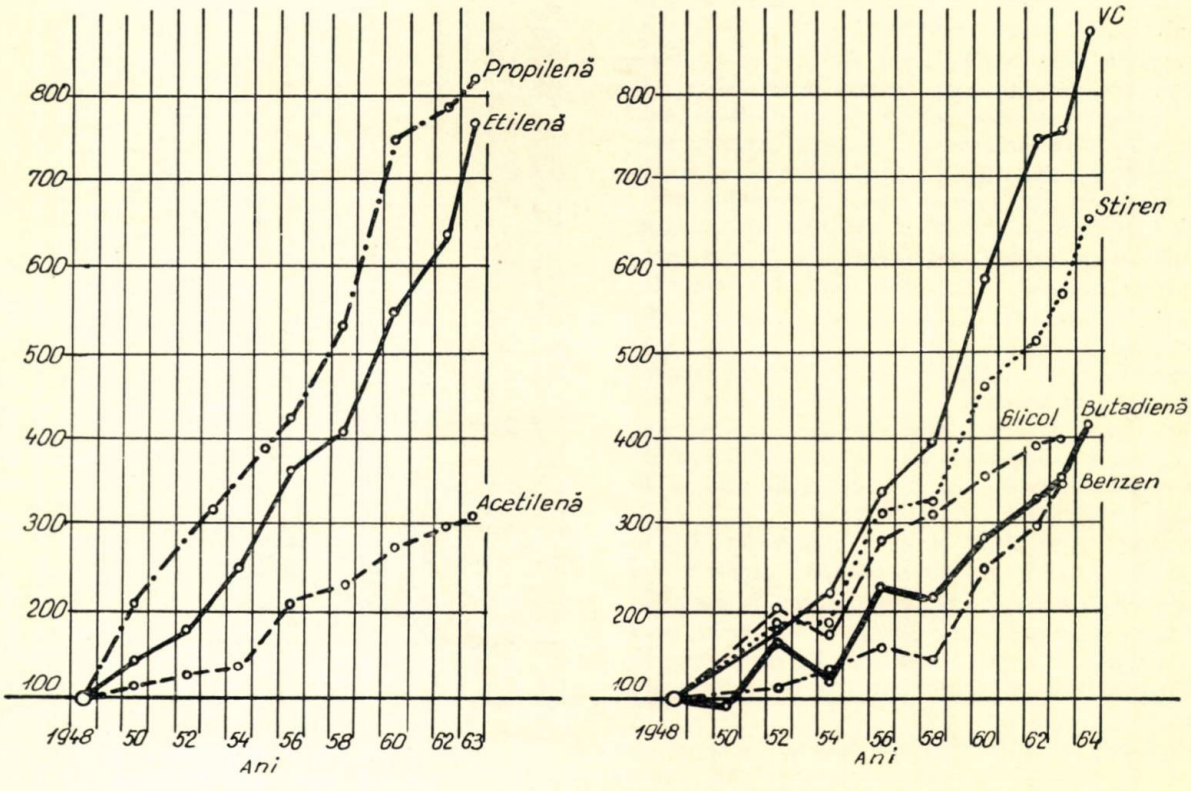


Fig. 3. Dezvoltarea cîtorva produse organice de bază (S.U.A.).

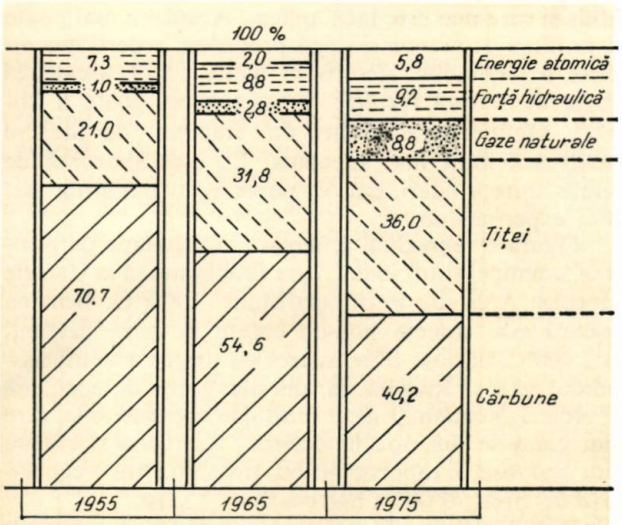


Fig. 4. Dezvoltarea consumului de energie primară în Europa de vest.

turare. Chimia alifatică modernă, a solvenților, a cauciucului sintetic, a pornit în Europa de la carbonul din carbid, deoarece în acel timp țițeiul sau gazele naturale nu erau în cantitate suficientă. De îndată ce s-a realizat din nou un schimb internațional de mărfuri, s-a părăsit în mare măsură linia carbidului. Datorită prețului nefavorabil al cărbunilor, chimia a fost nevoită să se îndrepte pas cu pas către țiței și gaze naturale. Aceasta a fost posibilă cu cît prelucrarea țițeiului, tehnica forajului și a extracției, construcția de tancuri mari și în special construcția de conducte au făcut țițeiul în mare măsură independent de amplasare.

Necesarul de materii prime petrochimice a crescut în ultimul timp ceva mai repede decît desfacerea de benzină și motorină. Aceasta a dus la crearea de rafinării care au trecut producția lor în mare măsură pe chimie. Benzina ușoară și grea este prelucrată în etilenă și acetilenă, motorina este transformată în cocs de petrol, o materie primă valoroasă pentru producția de grafit. Gazele reziduale de rafinărie găsesc o utilizare adecvată la producerea prin sinteză a amoniacului, a metanolului și a oxoproduselor. În modul acesta, în toate domeniile industriei chimice are loc o îndepărtare a materiilor prime clasice: cărbuni, cocs, gudroane de huilă, gaze de cocserie.

În figura 5 se reprezintă cunoscutul procedeu BASF, după care, încă cu ani în urmă, metanul a putut fi transformat, prin ardere incompletă, în gaz de sinteză, cu sau fără obținerea concomitentă de acetilenă. De asemenea se mai redă, ca rezultat al unei dezvoltări multilaterale, o reprezentare schematică a așa-numitului procedeu ICI, care va fi descris în cele ce urmează.

Benzina ușoară în stare de vapori este desulfurată prin hidrofinare catalitică, i se adaugă abur sub presiune, după care este cracată pe catalizatori de nichel, în reactor tubular. În convertorul secundar

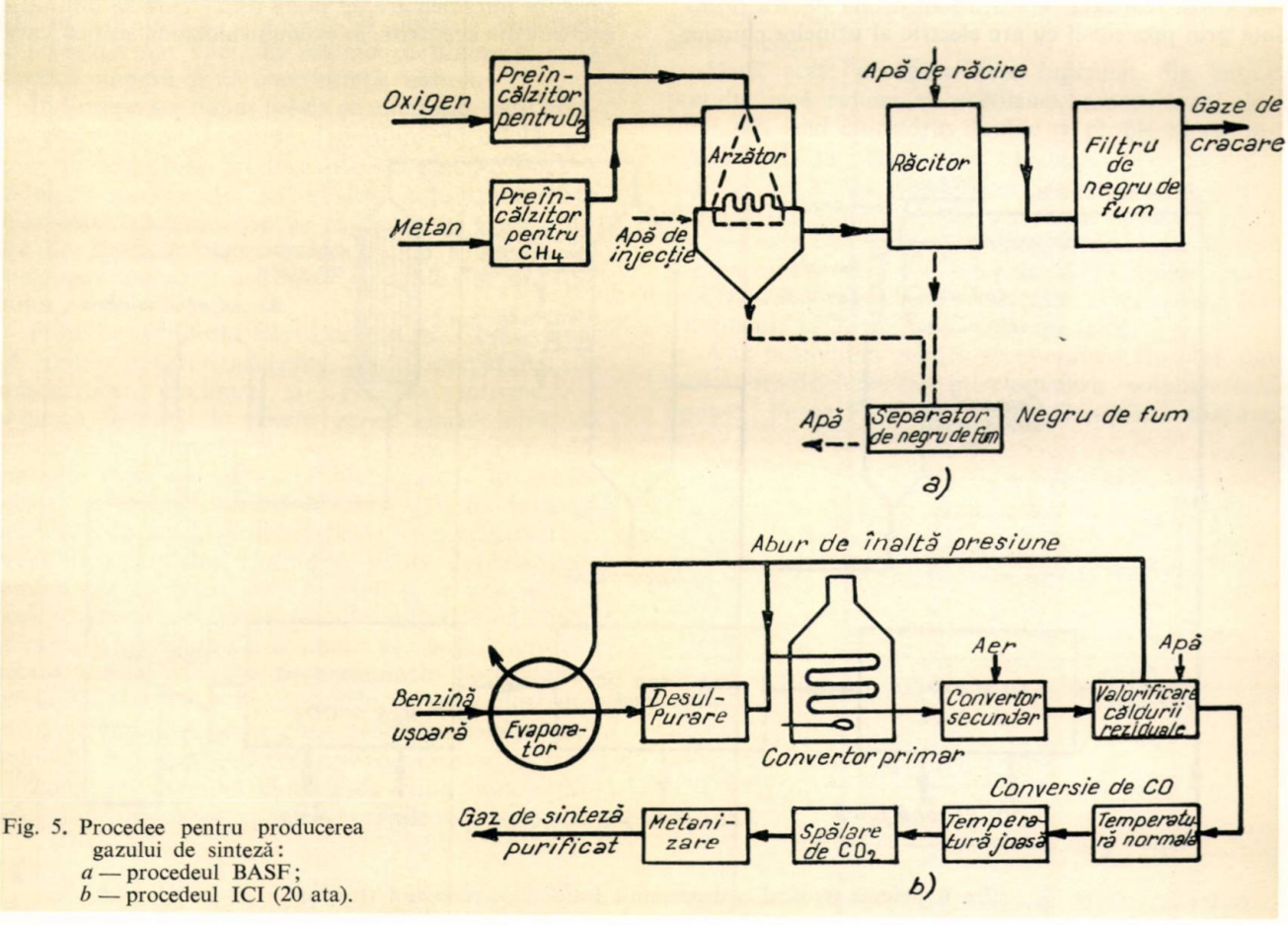


Fig. 5. Procedee pentru producerea gazului de sinteză:
a — procedeul BASF;
b — procedeul ICI (20 ata).

de un procedeu care este în prezent aplicat și la Uzinele Hoechst, la o scară de circa 3 '000 t/lună. Alte instalații sînt în curs de construcție în diferite locuri.

În figura 9 se reprezintă o schemă a procesului. O soluție apoasă 24% de acid clorhidric este electrolizată pe un electrod bipolar, cu formare de clor și hidrogen. În comparație cu electroliza clorurilor alcaline, la același consum de curent se formează numai clor, dar nu hidroxid de sodiu. Aceasta reprezintă o preparare de clor, fără formare concomitentă de hidroxid de sodiu, ceea ce ar putea constitui un avantaj. Cheltuielile necesare producerii clorului pe această cale sînt ceva mai mici decît ale clorului rezultat prin electroliza clorurilor alcaline, dacă se consideră că acidul clorhidric este un produs rezidual.

În ultimul timp se discută și procesul de oxoclorurare în care etilena, acidul clorhidric gazos și oxigenul sînt aduși concomitent în reacție. Rezultă direct dicloretan, din care, prin dehidroclorurare, se poate obține clorură de vinil.

Un alt exemplu din seria problemelor pe care le pune materia primă din industria chimică se referă la fabricarea acidului sulfuric și a fosforului. Figura 10 prezintă situația producției de sulf și a consumului de sulf în anul 1963. Circa 26 mil. t sulf sub toate formele au fost consumate pe an. Cel mai mare producător de sulf sînt S.U.A.; ele au exploatat recent și vaste zăcăminte de sulf din Golful Mexic, care se găsesc în mare, la circa 10 km depărtare de țărm. Zăcăminte mari de sulf se găsesc și în Polonia, în regiunea Tarnobrzeg; deschiderea lor este însă la început. Din zăcămintele de gaze naturale de la Lacq în Franța sînt izolate anual 1,5 mil. t sulf. Prin aceasta, Lacq se situează pe locul doi, după S.U.A., și este în același timp cel mai mare producător de sulf de recuperare.

Din consumul total de sulf 80% se folosește la fabricarea acidului sulfuric. Celuloza și hîrtia sînt alți consumatori însemnați de sulf, în special sub formă de SO_2 și sulfiți; sulfura de carbon pentru tetraclorură și viscoză; de asemenea agricultura — pentru insecticide și fungicide.

La o creștere de 7% față de anul precedent, în anul 1964 producția de sulf a atins 64,2 mil. t, din care 42% au fost obținute din sulf nativ și 38% din pirite, restul din diferite materii prime, ca: gaze reziduale din industria metalurgică, mase de purificare a gazelor, anhidrit. Corespunzător surselor tradiționale de materii prime, situația este foarte diferită în diversele țări producătoare. În timp ce în S.U.A. 75% din producția de acid sulfuric se bazează pe sulf și numai 11% pe pirite, în R.F.G. acidul sulfuric se produce 60% din pirite și 25% din sulf.

Cel mai mare consumator de acid sulfuric este industria îngrășămintelor. Pentru fiecare tonă de P_2O_5 activ din îngrășămînt sînt necesare circa 0,9 t sulf. Fibrele și foliile fac parte din marii consumatori tradiționali de acid sulfuric. Pentru fabricarea unei tone de fibre de viscoză se consumă peste o tonă sulf, din care circa 80% sub formă de acid, restul ca sulfură de carbon. Un consum specific ridicat, similar, îl prezintă caprolactama.

Consumul de sulf este, în general, în continuă creștere. Se vor adăuga noi domenii de aplicare și consumatori, în special din țările care au participat puțin la dezvoltarea industriei chimice de pînă acum. Se consideră însă că pentru o creștere anuală a consumului de sulf cu 5—6%, sursele actuale de producție nu vor mai putea fi suficiente în viitor. De aceea, o desulfurare mai înaintată a țițeiului și a gazelor naturale va dobîndi din ce în ce mai multă însemnătate. Numai în R.F.G. se mai pierd încă 4 mil. t sulf în gazele reziduale rezultate prin utilizarea combustibililor solizi.

În Republica Federală Germană, un rol decisiv îl are legătura strînsă a producției de acid sulfuric cu metalurgia cuprului de la Duisburg și cu valorificarea cenușilor de pirită. Prețul de cost al sulfului rezultat poate concura cu prețul sulfului elementar, chiar dacă se ține seamă de faptul că cheltuielile de investiție pentru construcția unei fabrici de acid sulfuric pe bază de pirită sînt mai mari decît atunci cînd se folosește sulf elementar.

Remarcabil este procedeul de dublu contact pentru fabricarea acidului sulfuric introdus recent de fabricile Bayer, prin care randamentul a fost ridicat la peste 99%. Gazul cu SO_2 purificat este transformat, mai întîi, în mod obișnuit, pe un catalizator, apoi este

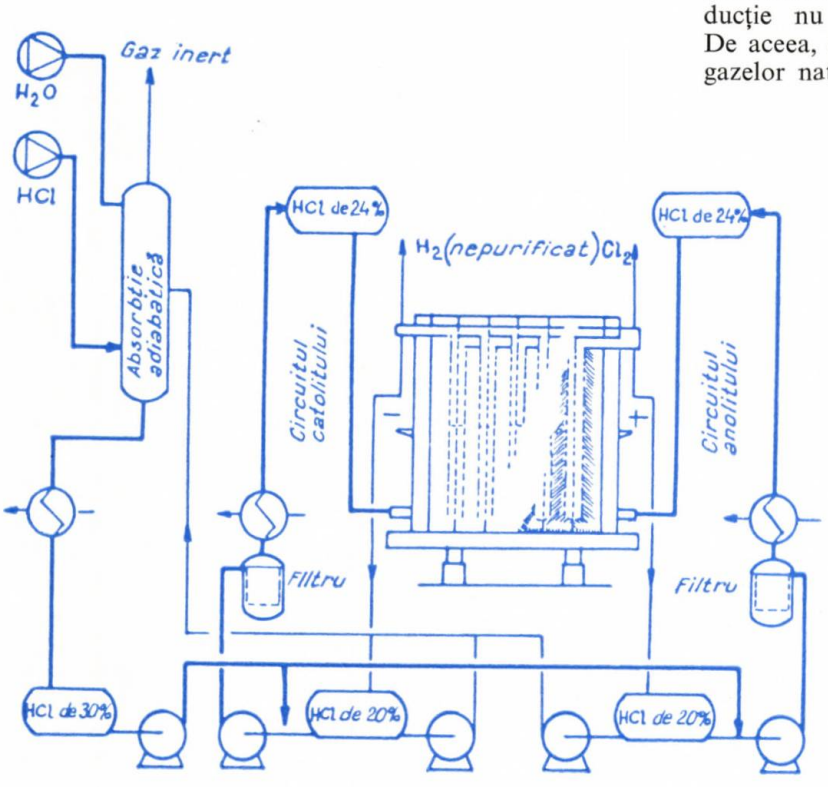


Fig. 9 a. Reprezentarea schematică a electrolizei acidului sulfuric după procedeul Hoechst-Uhde.

răcit și spălat cu acid sulfuric. După o nouă încălzire este încă o dată transformat pe un al doilea catalizator și din nou introdus în secția de absorbție. Gazul rezidual are un conținut de SO_2 de patru ori mai mic în comparație cu cel provenit din instalațiile obișnuite de acid sulfuric. Aceasta ne dovedește că și procedeele mai vechi sînt mereu perfecționate. În plus, prin aceasta se realizează și o contribuție esențială la menținerea purității aerului, ceea ce justifică încă odată importanța acestui procedeu.

În ultimul timp s-a dezvoltat un nou procedeu de flotație, care se aplică la prepararea minereurilor sulfuroase de la Meggen. Pe lîngă pirite de mare concentrație se mai obțin ca produse valoroase blendă și galenă. Avantajul acestui procedeu de preparare constă în faptul că cenușa de pirită poate fi prelucrată direct ca minereu de fier. Răspîndirea în viitor a procedeelor de flotație depinde, în esență, de perfecționările tehnologice și de cantitatea de sulfuri adecvate. Piritele, care pe baza formațiunilor lor geologice prezintă cristale mixte sau întrepătrunderi cristaline ale componentelor sulfuroase, de fier, cupru și zinc, nu par a fi accesibile unui procedeu de separare pur mecanic. În aceste cazuri își va păstra însemnătatea ca și înainte un procedeu chimic de tipul metalurgiei cuprului de la Duisburg.

Obținerea acidului sulfuric are o influență hotărîtoare asupra producției de acid fosforic, fiindcă cea mai mare parte se mai fabrică încă după procedeul clasic, prin dezagregarea fosfaților cu acid sulfuric. Cerințele de îngrășăminte cu fosfor au crescut foarte mult în ultimul timp, ceea ce a dus la construcția multor instalații de acid fosforic, cu o capacitate de pînă la 500 t P_2O_5/an.

Acest vechi procedeu a făcut mari progrese tehnice în ultimele decenii, mai ales prin înlăturarea impurităților la prepararea acidului fosforic. De-abia pe la jumătatea celui de-al treilea deceniu a fost rezolvată producerea fosforului elementar pe cale electrotermică. În prezent, o mare parte din fosfor, respectiv acid fosforic, se prepară pe această cale. Alegerea procedeului care trebuie aplicat și echilibrul dintre cele două posibilități depind de diferite premise. Hotărîtoare pentru amplasarea unei instalații pentru obținerea fosforului pe cale electrotermică sînt prețul curentului și posibilitățile de înlăturare a zgurei care rezultă. Avantajul constă în puritatea fosforului și a multiplelor produse ce se obțin din el. Pentru celălalt procedeu, decisive sînt prețul acidului sulfuric, cerințele de puritate, precum și problema depozitării ghipsului, respectiv a valorificării ghipsului.

O lipsă crescîndă de sulf pe piața mondială va duce la căutarea de noi soluții pentru satisfacerea cerințelor din ce în ce mai mari de P_2O_5 pentru îngrășăminte care nu folosesc acid sulfuric, respectiv cu o mai limitată utilizare a acestuia.

Acidul fosforic umed pentru îngrășăminte poate fi obținut prin procedeul cunoscut de mai mult timp al dezagregării fosfaților cu acid azotic, care a devenit cunoscut sub diverse variante, ca de exemplu procedeul Odde. Acest procedeu a făcut mari progrese în ultimii ani și ocupă astăzi primul loc în fabricarea

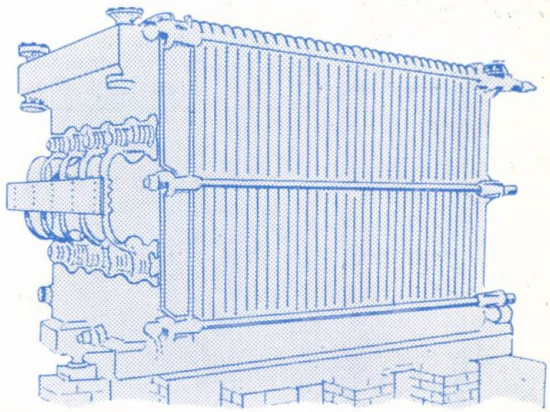


Fig. 9 b. Aspectul unei unități de celule (30 elemente) pentru electroliza acidului sulfuric după procedeul Hoechst-Uhde.

îngrășămintelor cu N—P în R.F.G. El pornește de la premisa că nitrocalcarul rezultat în proces poate fi folosit fie direct ca îngrășămînt, fie, după conversie cu amoniac și bioxid de carbon, drept îngrășămînt de tipul calcamon-salpetru. Această legătură duce la o producție complexă de îngrășăminte, în care se fabrică atît îngrășăminte simple cît și îngrășăminte compuse și, spre deosebire de procedeul clasic, din care rezultă și o cantitate mare de ghips, prin acest procedeu nu rezultă deșeuri.

În general, consumul de compuși cu fosfor se găsește într-o creștere extraordinar de mare. Utilizărilor anterioare li se alătură, în primul rînd, folosirea în sectorul agenților de spălare. În prezent nu se pot concepe agenți de spălare fără o condiționare a detergenților de sinteză cu fosfați. Faptul că în acest scop sînt necesare și cantități mari de sodă caustică a făcut ca această dezvoltare să aibă o contribuție cantitativă ca soda caustică să-și poată găsi o utilizare economică.

Importanța acestor produse anorganice și organice a determinat chimia să-și dezvolte larg toate ramurile ei de producție.

O dată cu progresele chimiei teoretice, ramuri vechi ale industriei chimice s-au dezvoltat și au generat noi domenii de producție.

Un exemplu clasic îl reprezintă modul cum cea mai veche ramură a industriei chimice, industria coloranților din gudroane, inițiată acum 100 de ani, a reușit să influențeze și alte ramuri ale chimiei.

O contribuție deosebită a avut-o chimia coloranților, datorită faptului că în decursul dezvoltării ei întreaga chimie organică aromatică a înregistrat un avînt nemaipomenit. Produse intermediare organice pe bază de benzen, naftalină și antracen, precum și pe baza altor sisteme ciclice au fost disponibile pentru obținerea de produse farmaceutice, fungicide, insecticide și multe altele. Această dezvoltare a continuat pînă nu de mult.

În ultimele decenii chimia a pătruns în industria textilă prin fabricarea fibrelor. Începînd cu derivații celulozei sub forma așa-numitei mătăsi artificiale, s-au introdus apoi fibrele poliamidice, nylonul și

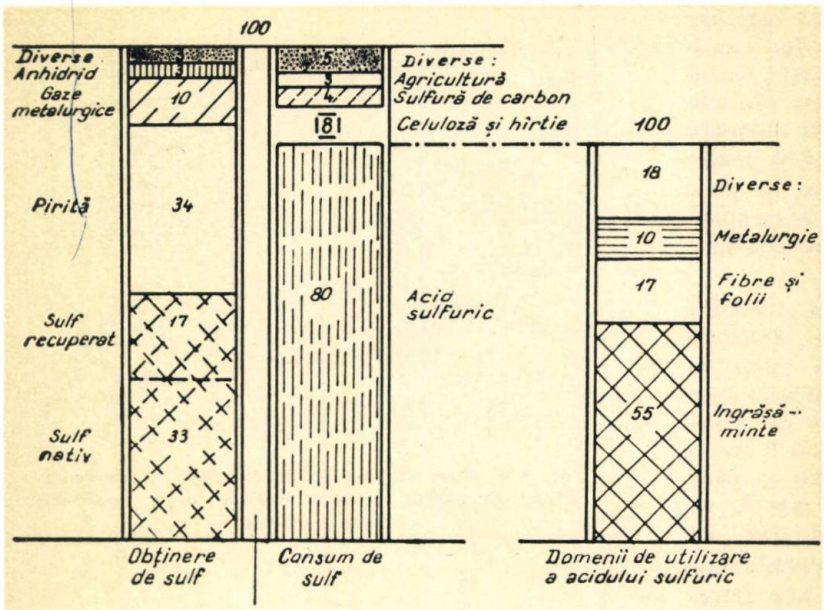


Fig. 10. Utilizările și consumul de sulf (mondial 1963).

perlonul R, produse de sinteză de mare valoare, iar ceva mai tîrziu s-au alăturat fibrele poliacrilice și fibrele poliesterice. Concurența între aceste fibre va duce la o continuă ieftinire și la o alegere justă a domeniilor lor de utilizare. Îmbunătățirile tehnologice aduse fabricării fibrelor de celuloză au condus la fabricarea fibrelor polinozice. Ele posedă proprietăți speciale, similare bumbacului, și vor asigura celulozei un loc stabil în dezvoltarea industriei de fibre textile moderne.

O altă sarcină care preocupă atît pe chimiștii de fibre cît și pe cei coloriști constă în îmbunătățirea comportării la colorare atît a fibrelor sintetice, în special a celor de tipurile poliacrilice, poliesterice, cît și a fibrelor polipropilenice, care se vopsesc deosebit de greu. Direcția de dezvoltare tinde să se introducă în macromolecula fibrei, prin condensare sau polimerizare, grupe negative la colorare, care să imprime fibrei în mod dirijat proprietăți de colorare similare cu cele ale fibrelor naturale.

Ca urmare a tendinței de a deschide fibrelor sintetice domenii din ce în ce mai noi și mai vaste de utilizare, texturarea fibrelor a luat o mare anvergură în ultimul timp. Mărfuri țesute și tricotate, care se pot întinde, sînt elastice și au un tușeu voluminos, pot fi fabricate pe această cale și au găsit utilizare mai ales pentru îmbrăcămintea de vacanță și sport. Anumite proprietăți similare lînii pentru tricotaje pot fi conferite fibrelor sintetice printr-un procedeu special, care duce la așa-numitele fibre voluminoase. Dacă în domeniile de folosire în tehnică sînt cerute valori ridicate de rezistență a fibrelor sintetice, în acest caz, problema constă în micșorarea proprietăților de rezistență, pentru evitarea scămoșării, foarte nedorită, a fibrelor.

La simplificarea și îmbunătățirea condițiilor noastre de viață contribuie și introducerea materialelor plastice, care s-au dezvoltat repede într-un timp relativ scurt. Obiecte de uz casnic din material plastic au înlocuit în multe cazuri metalul, fierul și produsele ceramice. Materiale plastice se utilizează la confecționarea aparatelor de radio și frigiderelor, pentru îmbrăcarea mobilelor, fabricarea furnirelor, la construcții de locuințe etc. Este necesar ca materialele plastice să fie mai mult folosite în construcții. În țări în care lemnul de construcție este în cantitate mică și scump, materialele plastice vor putea ajuta în mod decisiv să se poată construi mai repede, mai ieftin și mai adecvat scopului.

Sinteza medicamentelor realizată acum 80 de ani s-a dezvoltat mult în urma cercetărilor efectuate de chimiști, medici și biologi. Biochimia și bacteriologia, promovate de mari cercetători, ca Robert Koch, Pasteur și alții, și dezvoltate în continuare prin lucrările lui Emil v. Behring și Paul Ehrlich, au condus la descoperirea de noi medicamente pentru combaterea îmbolnăvirilor epidemice. An de an s-au realizat însemnate progrese în acest domeniu, metodele biologice și chimice pentru obținerea medicamentelor au alternat cu progresele chemoterapiei.

Aceeași metodică și aceeași concepție de cercetare au îmbogățit și medicina veterinară, ale cărei succese au o mare însemnătate și pentru hrana oamenilor.

Este clar că tocmai în domeniul vieții, progresele tehnicii și ale chimiei trebuie privite cu cea mai mare atenție. Cu cît standardul nostru de viață devine mai ridicat cu atît depindem mai mult de bunurile de consum pe care le folosim, care sînt produse ale tehnicii. Dar marile combinate chimice și din alte ramuri ale industriei produc de multe ori o atmosferă viciată în preajma localităților populate, deci tehnica poate să și amenințe viața.

Toate aceste probleme ridică chimistului cercetător și industriei sarcini noi pe care trebuie să le rezolve. Un aspect asemănător îl constituie atît problema alimentării cu apă cît și înlăturarea apelor reziduale, care reprezintă în prezent o problemă importantă și grea.

În numai 100 de ani știința și tehnica au deschis un vast cîmp de activitate, ale cărui hotare se lărgesc mereu. De aici apar posibilități deosebite pentru ridicarea standardului de viață și pentru realizarea unei colaborări internaționale bazate pe încredere. Științele naturii și tehnica au oferit și oferă această posibilitate.

A. Pavel

CALCULUL ÎNĂLȚIMII OPTIME A STRATURILOR ÎN CAZUL SCHIMBĂTOARELOR DE CĂLDURĂ CU STRATURI FLUIDIZATE MONOETAJATE ȘI MULTIETAJATE

La realizarea și introducerea în practică industrială a schimbătoarelor de căldură cu straturi fluidizate monoetajate și multietajate [1], înălțimea stratului trebuie aleasă astfel încît să fie asigurată o eficiență ridicată a schimbului de căldură și, în același timp, rezistența hidraulică a stratului fluidizat să rămînă sub o anumită valoare, corespunzătoare celei mai avantajoase exploatări (pentru care se obține un efect economic pozitiv). Înălțimea stratului, care permite realizarea avantajului economic și pentru care în aparatele considerate se asigură o eficiență ridicată a schimbului de căldură, se denumește înălțime optimă. Întrucît pentru scopurile practice este important să se cunoască valoarea acestei înălțimi, în cele ce urmează va fi elaborată o metodă de calcul al mărimii sale, bineînțeles bazată pe considerente tehnico-economice.

Se notează:

Q — cantitatea de căldură recuperată în schimbătorul de căldură cu straturi fluidizate multietajate, kcal/h;
x — raportul dintre numărul orelor de lucru efectiv și numărul total de ore dintr-un an (8 760 ore);
K_1 — costul combustibilului echivalent, lei/kcal;
K_2 — investițiile în aparatul considerat, lei/m² suprafață de schimb de căldură;
K_3 — cheltuielile de exploatare, lei/h.m² suprafață de schimb de căldură;
a — fracția de amortizare pentru un an;
F — suprafața totală de schimb de căldură, m².

În urma recuperării căldurii prin instalarea schimbătorului cu straturi fluidizate menoetajate sau multietajate se poate realiza următoarea economie anuală:

$$E_1 = 8\,760\ xQ\,K_1.$$

Cheltuielile anuale necesare pentru instalarea și exploatarea schimbătorului cu straturi fluidizate multietajate vor fi:

$$E_2 = (a\,K_2 + 8\,760\,x\,K_3).\,F.$$

În acest fel, prin montarea schimbătorului de căldură cu straturi fluidizate multietajate se poate realiza un profit anual avînd valoarea:

$$E = E_1 - E_2 = 8\,760\ x\,Q\,K_1 - (a\,K_2 + 8\,760\,x\,K_3).\,F. \quad (1)$$

Cantitatea de căldură recuperată poate fi calculată cu următoarea formulă [2]:

$$Q = \eta G_a\,c_a\,(t_1 - \theta_1), \quad (2)$$

în care:

G_a, c_a este debitul gravimetric, kgf/h, și, respectiv, căldura specifică, kcal/kgf.°C, pentru agentul de fluidizare;
t_1 — temperatura mediului cald la intrarea în aparat, °C;
θ_1 — temperatura mediului rece la intrarea în aparat, °C;
η — eficiența schimbului de căldură (randamentul termic):

$$\eta = \frac{e^{m_a} - 1}{e^{m_a}} \quad (3)$$

unde m_a este indicele de schimb de căldură al aparatului:

$$m_a = \frac{\alpha F}{G_a c_a} \quad (4)$$

unde:

α este coeficientul de schimb de căldură între particulele solide și mediul gazos în strat fluidizat, kcal/m². h.°C;
$e = 2{,}7183$ — baza logaritmilor naturali.

Dacă în formula (1) se introduce formula (2), după efectuarea operațiilor auxiliare de calcul se obține:

$$E = 8\,760\,xK_1\,G_a c_a\,(t_1 - \theta_1)\,(\eta_i - K \cdot m_a), \quad (5)$$

în care:

$$K = \frac{K_3 + \frac{aK_2}{8\,760\,x}}{K_1\,(t_1 - \theta_1)\,\alpha} \quad (6)$$

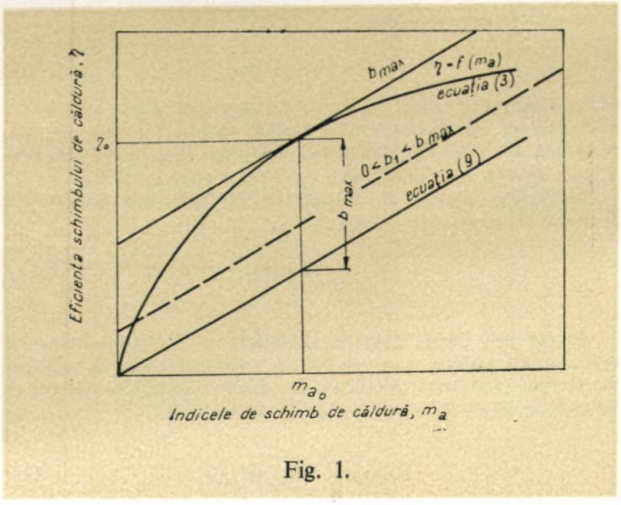


Fig. 1.

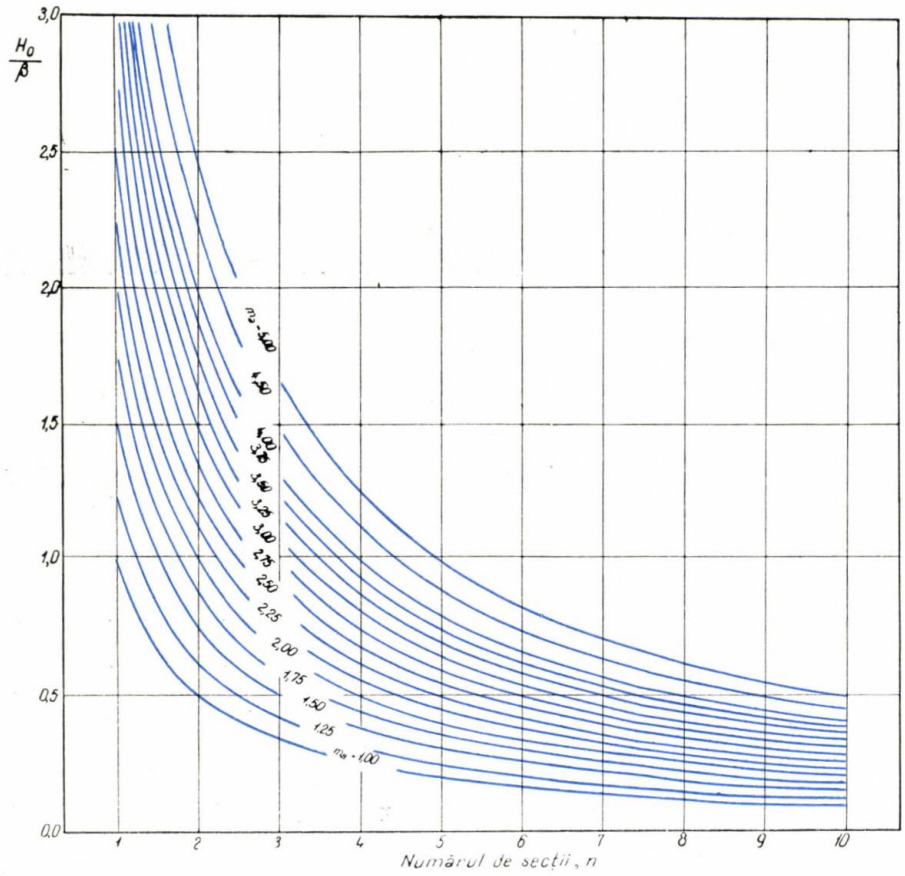


Fig. 2.

Notînd:

$$b = \eta_i - K \cdot m_a, \tag{7}$$

rezultă:

$$E = 8\,760\ xK_1 G_a c_a (t_1 - \theta_1) \cdot b. \tag{8}$$

Aşadar, pentru o valoare maximă a mărimii b, E va avea o valoare maximă. Maximul mărimii b poate fi determinat pe cale grafică. Pentru aceasta, în coordonate $\eta_i - m_a$ (fig. 1) se trasează curba corespunzătoare ecuaţiei (3). Apoi, întrucît mărimea b poate varia de la zero pînă la o valoare maximă b_{max}, în figura 1 se trasează următoarea dreaptă:

$$\eta_i = K \cdot m_a \quad \text{(pentru} \quad b = 0) \tag{9}$$

Cu creşterea — de la zero — a valorii mărimii b, dreptele corespunzătoare ecuaţiei:

$$\eta_i = b + K \cdot m_a \tag{10}$$

şi paralele cu dreptele (9) se vor deplasa spre partea superioară a diagramei din figura 1. Din familia de drepte (10), dreapta tangentă la curbă (3) determină mărimea b_{max} (deci mărimea E_{max}), pentru care corespund valorile optime η_{i0} şi m_{a_0}.

Suprafaţa optimă de schimb de căldură, determinată din formula (4) pentru $m_a = m_{a_0}$, va fi:

$$F_0 = \frac{G_a c_a m_{a_0}}{\alpha} \tag{11}$$

Pe de altă parte, dacă se consideră că înălţimea stratului este aceeaşi pentru toate secţiunile schimbătorului de căldură cu straturi fluidizate multietajate, atunci suprafaţa optimă de schimb de căldură se poate calcula cu formula:

$$F_0 = \frac{\pi D^2}{4} \cdot n \gamma_p H_0 \cdot f, \tag{12}$$

în care:

D este diametrul interior al aparatului, m;
γ_p — greutatea specifică în vrac a particulelor solide, kgf/m³;
H_0 — înălţimea optimă a stratului (în stare nefluidizată), m;
f — suprafaţa specifică de schimb de căldură a particulelor solide, m²/kgf;
n — numărul de secţiuni cu straturi fluidizate.

Avînd în vedere formulele (11) şi (12), pentru înălţimea optimă a stratului rezultă următoarea expresie de calcul:

$$H_0 = \frac{4 G_a c_a m_{a_0}}{\pi D^2 n \gamma_p f \alpha}. \tag{13}$$

În cazul cînd mărimea:

$$\beta = \frac{4 G_a c_a}{\pi D^2 \gamma_p f \alpha}$$

are o valoare constantă pentru toate secţiunile aparatului, înălţimea optimă a stratului H_0 se poate determina din figura 2, construită pe baza formulei (13).

Dacă se ţine cont că pentru o singură secţiune:

$$m_{a_0}^{\text{secţiune}} = \frac{m_{a_0}}{n},$$

atunci:

$$H_0 = \frac{4 G_a c_a m_{a_0}^{\text{secţiune}}}{\pi D^2 \gamma_p f \alpha}. \tag{14}$$

După cum rezultă din figura 1, dacă pentru o valoare constantă a coeficientului K se măreşte indicele de schimb de căldură m_{a_0} prin mărirea suprafeţei de schimb de căldură F_0 (deci prin mărirea înălţimii stratului H_0), atunci valoarea mărimii b va scădea în comparaţie cu b_{max} şi, deci, va scădea şi profitul anual E. Micşorarea indicelui de schimb de căldură m_{a_0} prin micşorarea suprafeţei de schimb de căldură F_0 (deci prin micşorarea înălţimii stratului H_0) duce de asemenea la reducerea mărimii b în comparaţie cu b_{max} şi, deci, la reducerea profitului anual E.

Dacă pentru condiţii egale coeficientul K creşte, atunci indicele de schimb de căldură m_{a_0} scade (fig. 1) şi, deci, scade şi valoarea înălţimii optime a stratului H_0. Pentru K avînd valori mai mari decît aceea pentru care dreapta (9) devine tangentă la curba (3), prin instalarea schimbătorului de căldură cu straturi fluidizate monoetajate sau multietajate nu se mai asigură realizarea unui profit anual, şi — deci — utilizarea lui devine dezavantajoasă din punct de vedere economic.

Aşadar, instalarea schimbătorului de căldură cu straturi fluidizate monoetajate sau multietajate este avantajoasă numai în cazul satisfacerii următoarei inegalităţi:

$$0 < K < K_{\text{lim}},$$

unde K_{lim} este valoarea coeficientului K peste care dreapta (9) devine tangentă la curba (3).

Bibliografie

1. Pavel, A. În: Petrol şi Gaze, **14**, nr, 2, febr. 1963, p. 74—75.
2. Pavel, A. În: Kandidatskaia dissertaţia MINH i GP im. Gubkina Moskva, 1963.

Institutul de petrol, gaze şi geologie, Bucureşti

Anișoara Mănciulescu

PROBLEME PRIVIND REALIZAREA LINIILOR DE UREE DE CAPACITĂȚI MARI

Aspecte economice

Construcția combinatelor de îngrășăminte chimice constituie în prezent una dintre cele mai importante preocupări ale programelor economice ale țărilor dezvoltate.

În cadrul acestei emulații generale a industriilor îngrășămintelor, industria de uree se caracterizează printr-o dezvoltare cu totul excepțională, datorită calităților remarcabile ale acestui îngrășământ solid, cu cel mai ridicat conținut de azot. Creșterea producției de uree a determinat un ritm rapid de creștere a capacității liniilor de fabricație.

În prima perioadă, între 1935 și 1945, capacitățile instalațiilor de uree erau foarte mici, capacități determinate de cerințele piețelor de desfacere, și nu de dificultățile de realizare a procesului. Ureea era utilizată practic numai pentru rășini și adezivi. Capacitățile instalațiilor nu depășeau circa 10 t/zi, o excepție remarcabilă fiind una dintre instalațiile firmei Montecatini de 30 t/zi.

După cel de-al doilea război mondial și după stagiul de reconstrucție, pretutindeni s-au făcut mari progrese în domeniul construcției instalațiilor de uree.

În perioada 1953—1958, capacitatea liniilor de fabricație atingea valoarea maximă de 90—100 t/zi; în perioada 1959—1960, capacitatea liniilor de fabricație se situa între 150 și 170 t/zi; în perioada 1961—1962, capacitatea maximă a liniilor de fabricație era apreciată la 300 t/zi; în 1964 s-au proiectat și s-au construit linii de 400—600 t/zi; în prezent realizarea liniilor de 900—1 000 t/zi constituie preocuparea importantă a tuturor proiectanților și constructorilor de instalații de uree.

În figura 1 [1] liniile punctate reprezintă capacitățile liniilor de fabricație care au fost considerate economice din punctul de vedere al costului de investiții în anii 1961 și 1964. Din această figură rezultă că în anul 1961 capacitățile maxime erau situate între 200 și 400 t/zi, pentru ca în anul 1964 să atingă 400—600 t/zi.

La sfîrșitul anului 1964 și începutul anului 1965, linia de 900—1 000 t/zi conturîndu-se în fază de proiectare, este probabil ca, în curbele care se vor trasa pentru anii care urmează, discontinuitățile să apară la capacități mult mai mari ale liniilor de fabricație.

În figura 2 [1] se prezintă costurile de producție în funcție de capacitatea liniilor de fabricație, calculate pe baza datelor din anul 1964, deduse dintr-o unitate de 500 t/zi. Sub rezerva semnului de întrebare, D. Keens [1] tratează în aceeași figură și situația anului 1965.

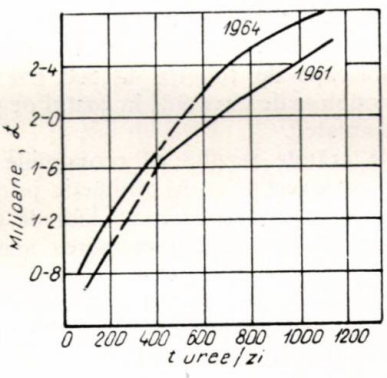


Fig. 1. Cost de investiții pentru diferite capacități.

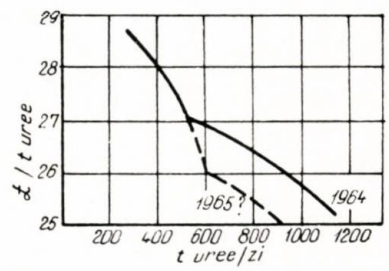


Fig. 2. Cost de producție pentru diferite capacități.

Figurile 1 și 2 prezentate de D. Keens se referă la procedeul japonez Toyo-Koatsu cu recirculație totală și sînt calculate pe baza prețurilor din Anglia. Avantajele economice pe care le prezintă liniile de fabricație mari, după cum rezultă din cele două figuri, sînt clare și evidente.

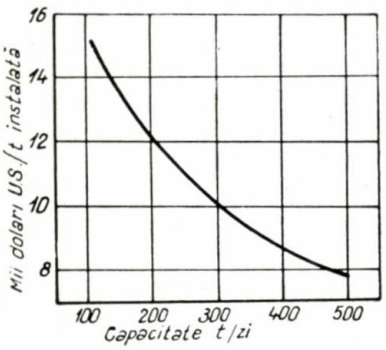


Fig. 3. Cost de investiţii pentru tona instalată.

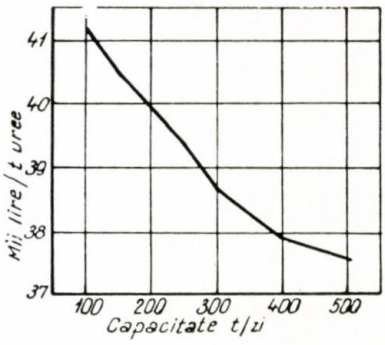


Fig. 4. Cost de producţie pentru tona de uree granulată.

Studii asemănătoare au fost făcute de F. B e l l a [2] pe baza procedeului Montecatini cu recirculaţie totală, utilizînd preţurile medii din Italia.

Din tabela 1 [2] rezultă modul în care costul total de investiţii descreşte cu creşterea capacităţii liniei de fabricaţie.

Figura 3 [2] prezintă variaţia costului de investiţie, calculat pe tona de uree, în funcţie de capacitatea liniei de fabricaţie.

Consideraţiile prezentate au un caracter informativ, dar sînt concludente sub raportul micşorării sensibile a costului de investiţii, în funcţie de creşterea capacităţii liniei de fabricaţie.

În tabela 2 se arată costul de producţie al unei tone de uree (la ieşirea din turnul de granulare) în funcţie de capacitatea liniei de fabricaţie.

Figura 4 [2] prezintă aceleaşi date în formă grafică. Este remarcabil faptul că trecînd de la o linie de fabricaţie de 100 t/zi la 500 t/zi se poate realiza o economie de circa 9% în costul de producţie al ureii granulate.

Din cele arătate rezultă că economiile realizate în costurile de investiţii şi de producţie prin trecerea de la linii de capacităţi mici la linii de capacităţi mari sînt atrăgătoare. Prin menţinerea unei singure linii de fabricaţie la creşterea capacităţii, aparatele de măsură, control şi automatizare, camera de comandă, instalaţiile de laborator, personalul de deservire rămîn aproape neschimbate.

Linia de fabricaţie de capacitate mare ridică însă o serie de probleme tehnice, a căror rezolvare solicită curajul şi ingeniozitatea proiectanţilor şi a fabricanţilor.

Materiile prime pentru sinteza ureii — amoniacul şi bioxidul de carbon — sînt procurate de instalaţia de amoniac. Este de remarcat faptul că capacitatea instalaţiei de uree este limitată de consumul de bioxid de carbon, şi nu de consumul de amoniac. Astfel, raportînd capacitatea instalaţiei de uree la consumul specific de amoniac (0,580 t amoniac/t uree) rezultă că dintr-o tonă de amoniac se pot produce circa 1,7 t uree; raportînd capacitatea instalaţiei de uree la consumul de bioxid de carbon (0,770 t bioxid de carbon/t uree), rezultă că din cantitatea de bioxid de carbon produsă într-o instalaţie modernă de amoniac, la o tonă de amoniac (circa 1,070 t bioxid de carbon/t amoniac) se pot fabrica numai 1,3 t uree.

Tabela 1

Capacitatea	Costul total de investiţii, mil.$
100	1,54
150	2,04
200	2,42
250	2,74
300	3,06
350	3,23
400	3,47
450	3,68
500	3,88

Tabela 2

Capacitatea, t/zi	Preţul, lire/t
100	41 250
150	40 500
200	39 800
250	39 250
300	38 625
350	38 250
400	37 875
450	37 740
500	37 550

Procedee de fabricaţie a ureii

Fabricaţia ureii se bazează pe reacţia lui Bassarow, realizată în două trepte:

a) sub presiune înaltă, amoniacul şi bioxidul de carbon reacţionează cu formarea carbamatului de amoniu;

b) carbamatul de amoniu format se descompune cu formarea ureii.

Aceste reacţii fiind reversibile, este necesar — în mod particular pentru prima reacţie — să se lucreze cu un exces de amoniac pentru a deplasa echilibrul de reacţie spre formarea carbamatului de amoniu. În general se utilizează o cantitate de amoniac de 2—5 ori mai mare decît cantitatea teoretic necesară.

Prezenţa apei în sistem micşorînd în mod sensibil conversia carbamatului de amoniu în uree, concentraţia apei în reactor trebuie menţinută la o valoare cît mai redusă, pentru a promova descompunerea carbamatului de amoniu în uree şi apă.

Creşterea presiunii determină o creştere proporţională a gradului de conversie al carbamatului de amoniu în uree; temperatura influenţează, de asemenea, conversia, mărind-o pînă la o valoare a temperaturii la care presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu este egală cu presiunea de regim din reactor.

Reacţia nu poate fi condusă însă în condiţii-limită din următoarele motive: creşterea presiunii determină o creştere a costului de investiţii şi de operare pentru secţiile de compresiune şi sinteză; creşterea temperaturii accelerează descompunerea ureii în biuret, produs nedorit în diferitele utilizări ale ureii; presiunile înalte de lucru şi temperaturile

ridicate favorizează coroziunea, una dintre problemele cele mai dificile de rezolvat în fabricația ureii.

Din experiența instalațiilor în funcțiune, rezultă că este mai rațional să se lucreze în condiții de coroziune tolerabilă decît de producție maximă; în procedeele moderne, sinteza ureii se realizează la presiuni de 200—350 atm și la temperaturi de 180—200°C.

Datorită excesului de amoniac, întreaga cantitate de bioxid de carbon este fixată sub formă de carbamat de amoniu în condițiile de lucru din reactor; descompunerea carbamatului de amoniu în uree și apă este limitată de condițiile de echilibru, gradul de conversie atingînd 75% în procesele cu ciclu deschis și 50—65% în procesele cu recirculație.

Prin faptul că se utilizează un exces de amoniac și gradul de conversie al bioxidului de carbon în uree este de 50—75%, din procesul de sinteză rezultă amoniac și bioxid de carbon, care nu s-au transformat în uree și care urmează să se recupereze.

În toate procedeele moderne, recirculația produșilor netransformați se face sub formă de soluție de carbamat de amoniu.

Considerațiile care se fac în cadrul acestei lucrări referitoare la liniile de capacități mari se bazează pe procedeele cele mai răspîndite de fabricație a ureii: procedeul japonez Toyo-Koatsu; procedeul olandez Stamicarbon; procedeul italian Montecatini; procedeul american Chemico. Se prezintă și procedeul elvețian-american, mai puțin cunoscut, Lonza-Lummus.

Procedeul Toyo-Koatsu cu recirculație totală (fig. 5)

Materiile prime, amoniacul și bioxidul de carbon, precum și soluția recuperată de carbamat de amoniu, sînt comprimate la circa 250 atm și alimentate în reactorul de sinteză. Controlul temperaturii de reacție este realizat prin reglarea temperaturii de preîncălzire a amoniacului alimentat în reactor într-un preîncălzitor cu abur sau condensat. Amestecul de reacție rezultat în reactor este trecut în aparatul de descompunere de presiune înaltă, în care cea mai mare parte din carbamatul nereacționat este descompusă. Produșii rezultați la partea superioară a aparatului de descompunere, constituiți din amoniac în exces, amoniac și bioxid de carbon din descompunerea carbamatului de amoniu, sînt alimentați în absorberul de presiune înaltă.

Soluția de uree rezultată la partea inferioară a aparatului de descompunere conține cantități minime de amoniac și bioxid de carbon.

Această soluție este alimentată într-un separator de gaze, în care se separă cantități mici de amoniac și bioxid de carbon. Aceste gaze sînt trimise într-un condesator, unde sînt condensate prin răcire indirectă cu soluția-mamă din centrifuga de separare a cristalelor; condensatul rezultat este utilizat ca absorbant în absorberul de presiune înaltă.

Căldura de absorbție din absorberul de presiune înaltă este utilizată pentru preîncălzirea și evaporarea soluției din cristalizatorul în vid, realizîndu-se astfel o economie importantă în consumul de abur.

Soluția de carbamat de amoniu rezultată în absorberul de presiune înaltă este pompată sub presiune în coloana de sinteză, iar faza gazoasă din absorber, constituită din amoniac practic pur, este condensată prin răcire cu apă; amoniacul lichid este retrimis în ciclul sintezei.

Soluția de uree separată în separatorul de gaze este cristalizată într-un cristalizator cu vid, centrifugată, iar cristalele separate sînt uscate și topite; topitura rezultată este pulverizată într-un turn de granulare.

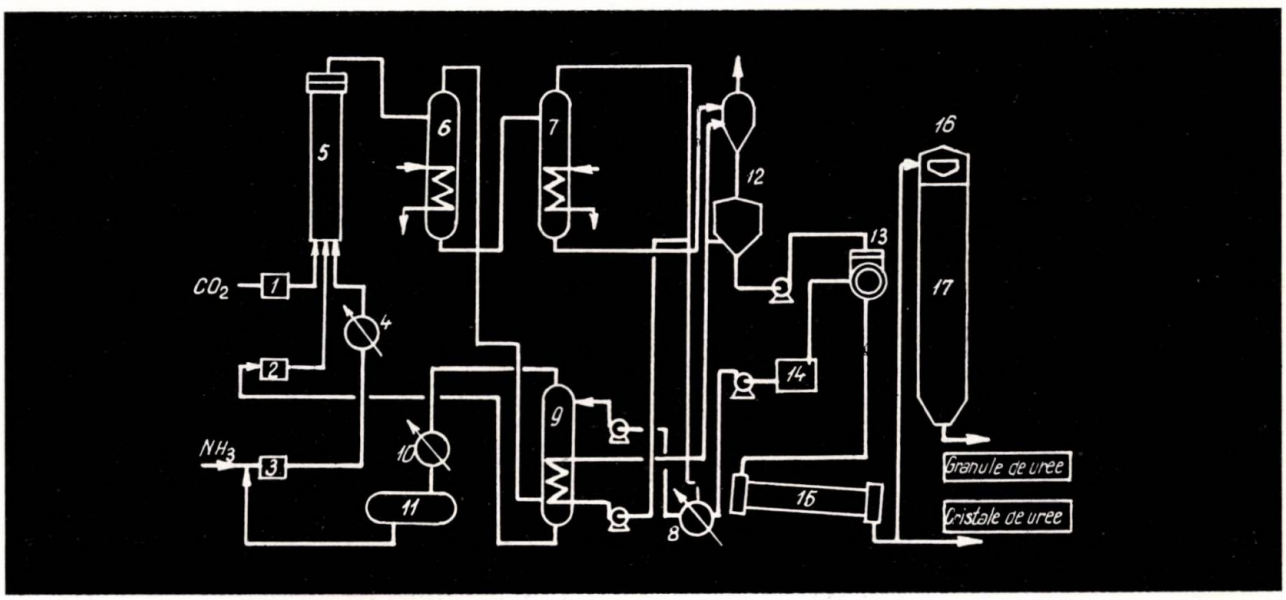


Fig. 5. Procedeul Toyo — Koatsu:

1 — compresor; *2* — pompă de recirculație; *3* — pompă de amoniac; *4* — preîncălzitor de amoniac; *5* — reactor; *6* — aparat de descompunere de presiune înaltă; *7* — separator de gaze; *8* — condensator; *9* — absorber de presiune înaltă; *10* — condensator de amoniac; *11* — rezervor de amoniac; *12* — cristalizator; *13* — centrifugă; *14* — rezervor de soluție-mamă; *15* — uscător; *16* — topitor; *17* — turn de granulare.

Ureea obținută prin procedeul Toyo-Koatsu este de calitate superioară; caracteristicile tehnice sînt indicate în tabela 3.

Consumurile specifice de materii prime și utilități sînt redate în tabela 4.

Pentru cazurile în care nu se cere un conținut foarte scăzut de biuret, la procedeul Toyo-Koatsu s-a făcut o modificare recentă a procesului tehnologic, înlocuindu-se cristalizarea, centrifugarea, uscarea și topirea prin evaporare într-un evaporator de construcție specială, de tip LUWA, în care se obține o concentrație a soluției de uree de circa 99,5%, după care este pulverizată în turnul de granulare.

Tabela 3

	Cristale de uree	Granule de uree
Azot, % gr.	46,5	46,4
Umiditate, % gr.	0,3	0,3
Biuret, % gr.	0,02	0,3
Amoniac liber, p.p.m	20	100
Fier, p.p.m.	2	2

Tabela 4

Amoniac lichid, kg/t	580
Bioxid de carbon gazos, kg/t	760
Apă pentru proces, kg/t	65
Energie electrică, kWh/t	180
Abur, kg/t	1 650
Apă răcire (Δt=11°C),m³/t	100

Procedeul Stamicarbon (fig. 6)

Amoniacul lichid este pompat de o pompă preliminară printr-un filtru de amoniac lichid într-un rezervor - tampon, de unde este aspirat de pompele de presiune înaltă și refulat în vasul de amestec printr-un preîncălzitor.

Bioxidul de carbon este comprimat pînă la presiunea de reacție într-un compresor, de unde este trimis în vasul de amestec.

În debitul de alimentare al bioxidului de carbon se introduce o cantitate mică de aer în scopul evitării coroziunii din coloana de sinteză prin formarea unui film protector de oxizi.

În vasul de amestec, este introdusă sub presiune și soluția recirculată de carbamat de amoniu, rezultată din recuperarea produșilor netransformați — amoniac și bioxid de carbon.

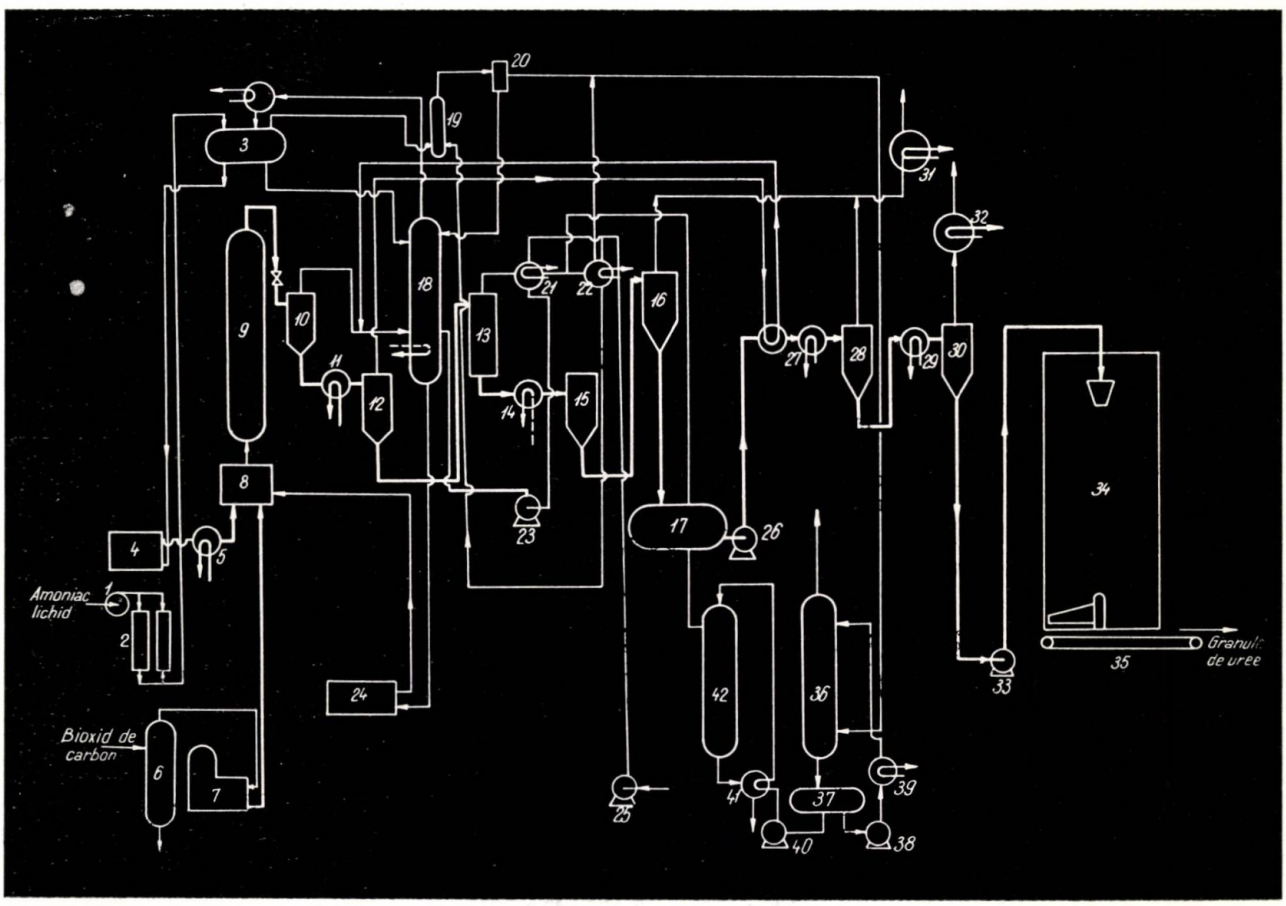


Fig. 6. Procedeul Stamicarbon:

1 — pompă preliminară de amoniac; *2* — filtru de amoniac; *3* — rezervor de înălțime; *4* — pompă de presiune înaltă de amoniac; *5* — preîncălzitor de amoniac; *6* — separator de picături; *7* — compresor de bioxid de carbon; *8* — vas de amestec; *9* — coloană de sinteză; *10* — separator preliminar; *11* — aparat de descompunere treapta I; *12* — separator pentru aparatul de descompunere treapta I; *13* — coloană de rectificare; *14* — aparat de descompunere treapta a II-a; *15* — separator pentru aparatul de descompunere treapta a II-a; *16* — separator final sub vid; *17* — rezervor de soluție de uree; *18* — coloană de spălare; *19* — spălător de amoniac; *20* — separator de picături; *21* — condensator; *22* — condensator; *23* — pompă de soluție de carbamat de amoniu; *24* — pompă de presiune înaltă de carbamat de amoniu; *25* — pompă de condensat; *26* — pompă de soluție de uree; *27* — evaporator treapta I; *28* — separator la evaporatorul treapta I; *29* —evaporator treapta a II-a; *30* — separator la evaporatorul treapta a II-a; *31* — condensator; *32* — condensator; *33* — pompă de topitură de uree; *34*— turn de granulare; *35* — bandă de transport; *36* — coloană de absorbție; *37* — rezervor de soluție; *38* — pompă centrifugă; *39* — răcitor cu apă; *40* — pompă centrifugă; *41* — schimbător de căldură; *42* — coloană de absorbție.

Amoniacul și bioxidul de carbon reacționează la presiunea de 201 ata și temperatura de 180—200°C, formînd carbamat de amoniu; o parte din carbamat, se descompune cu formarea ureii.

Amestecul de reacție, format din uree, carbamat de amoniu netransformat, apă de reacție și amoniac în exces, este destins de la 201 la 18 ata într-un separator preliminar. În urma destinderii, o parte din carbamat se descompune în elementele componente, amoniac gazos, bioxid de carbon și vapori de apă.

Faza lichidă trece în aparatul de descompunere treapta I, unde prin încălzire cu abur se descompune cea mai mare parte din carbamatul de amoniu.

Amestecul lichid — gaz este trecut în separatorul aparatului de descompunere treapta I, unde se realizează separarea celor două faze. Gazele separate în acest aparat sînt utilizate pentru concentrarea soluției de uree în evaporatorul treapta I, condensîndu-se și formînd o soluție de carbamat de amoniu, care este trecută, împreună cu gazele din separatorul preliminar, în coloana de spălare.

În coloana de spălare, în urma spălării cu amoniac lichid, se separă la partea superioară amoniac gazos, care este condensat în condensatoarele de amoniac și trecut o parte la pompele de presiune înaltă de amoniac, iar altă parte este recirculat în coloana de spălare.

În acest mod, o mare parte a amoniacului în exces este recuperat ca amoniac lichid pur.

La partea inferioară a coloanei de spălare se separă o soluție concentrată de carbamat, care se recirculă în reactorul de sinteză prin vasul de amestec, cu ajutorul pompelor de presiune înaltă de carbamat.

Soluția de uree separată în separatorul de destindere treapta I este trecută într-o coloană de rectificare, unde se destinde de la presiunea de 18 ata la presiunea de 4 ata și se elimină amoniac și bioxid de carbon. Amestecul gazos separat la partea superioară a coloanei de rectificare este condensat prin adaos de apă, cu formare de soluție de carbamat de amoniu, restul fiind condesat și absorbit sub formă de soluție de apă amoniacală.

Soluția de carbamat de amoniu este pompată cu pompa de soluție de carbamat de amoniu treapta a II-a direct în coloana de spălare, iar soluția de apă amoniacală este trecută mai întîi în spălătorul de amoniac, și apoi în coloana de spălare.

Din coloana de rectificare, soluția este trecută în aparatul de descompunere treapta a II-a, unde se realizează descompunerea aproape completă a carbamatului de amoniu. Amestecul gaz-lichid este trecut în separatorul treapta a II-a, unde se separă cele două faze: soluția este trecută în separatorul în vid, iar gazele sînt trimise în coloana de rectificare.

După cele două trepte de destindere, soluția de uree mai conține cantități mici de amoniac și bioxid de carbon, care sînt îndepărtate în separatorul final sub vid, iar restul prin evaporare.

Gazele separate în spălătorul de amoniac sînt absorbite în apă într-o coloană de absorbție, obținîndu-se o soluție amoniacală. Această soluție este trecută într-o coloană de desorbție sub presiune, în care se separă un amestec gazos, bogat în amoniac, care este trimis în treapta a II-a de condensare.

Soluția concentrată de uree, rezultată în separatorul final, este concentrată în două trepte de evaporare pînă la o concentrație finală de 99,7%, după care este pulverizată într-un turn de granulare.

Tabela 5

GRANULE DE UREE

Azot, % gr.	min. 46
Umiditate, % gr.	max. 0,3
Biuret, % gr.	max. 0,9
Fier, p.p.m.	max. 4

Tabela 6

Amoniac lichid, kg/t	580
Bioxid de carbon, kg/t	770
Abur, kg/t	1 900—2 000
Energie electrică, kWh/t	165
Apă de răcire, m^3/t	160

Caracteristicile produsului obținut prin acest procedeu sînt prezentate în tabela 5.

Consumurile specifice de materii prime și utilități sînt indicate în tabela 6.

Procedeul Montecatini (fig. 7).

Ureea este obținută din amoniac lichid și bioxid de carbon gazos. Amoniacul lichid este pompat printr-un preîncălzitor în reactor, sub presiunea de reacție de circa 200 kgf/cm^2; bioxidul de carbon este comprimat, de asemenea, la presiunea de reacție și introdus în reactor.

În reactor, la presiunea de 200 kgf/cm^2 și temperatura de 185°C, în prezența unui exces de amoniac, are loc reacția de formare a carbamatului de amoniu. Formarea ureii este limitată de condițiile de echilibru, astfel încît produsul de reacție la ieșirea din reactor conține uree și apă de reacție, carbamat de amoniu netransformat și exces de amoniac, componenți care urmează să fie separați din soluția de uree.

Produsul de reacție este mai întîi destins la 25—30 kgf/cm^2, încălzit cu abur și trimis într-un separator. Prin aceste operații, cea mai mare parte a produșilor netransformați în uree se separă în faza gazoasă, după care se răcesc, se absorb și se condensează. Soluția formată prin condensare este rectificată pentru separarea amoniacului pur sub formă de vapori, care condensează și se recirculă separat în reactor; faza lichidă separată în coloana de rectificare, constituită din soluție de carbamat de amoniu, este recirculată în coloana de sinteză.

Soluția separată după treapta I de destindere, în separator, este o soluție de uree cu conținut de amoniac și bioxid de carbon, care se destinde într-o a doua treaptă de destindere. Pentru încălzirea acestei soluții, în scopul eliminării amoniacului și bioxidului de carbon, se utilizează căldura de condensare

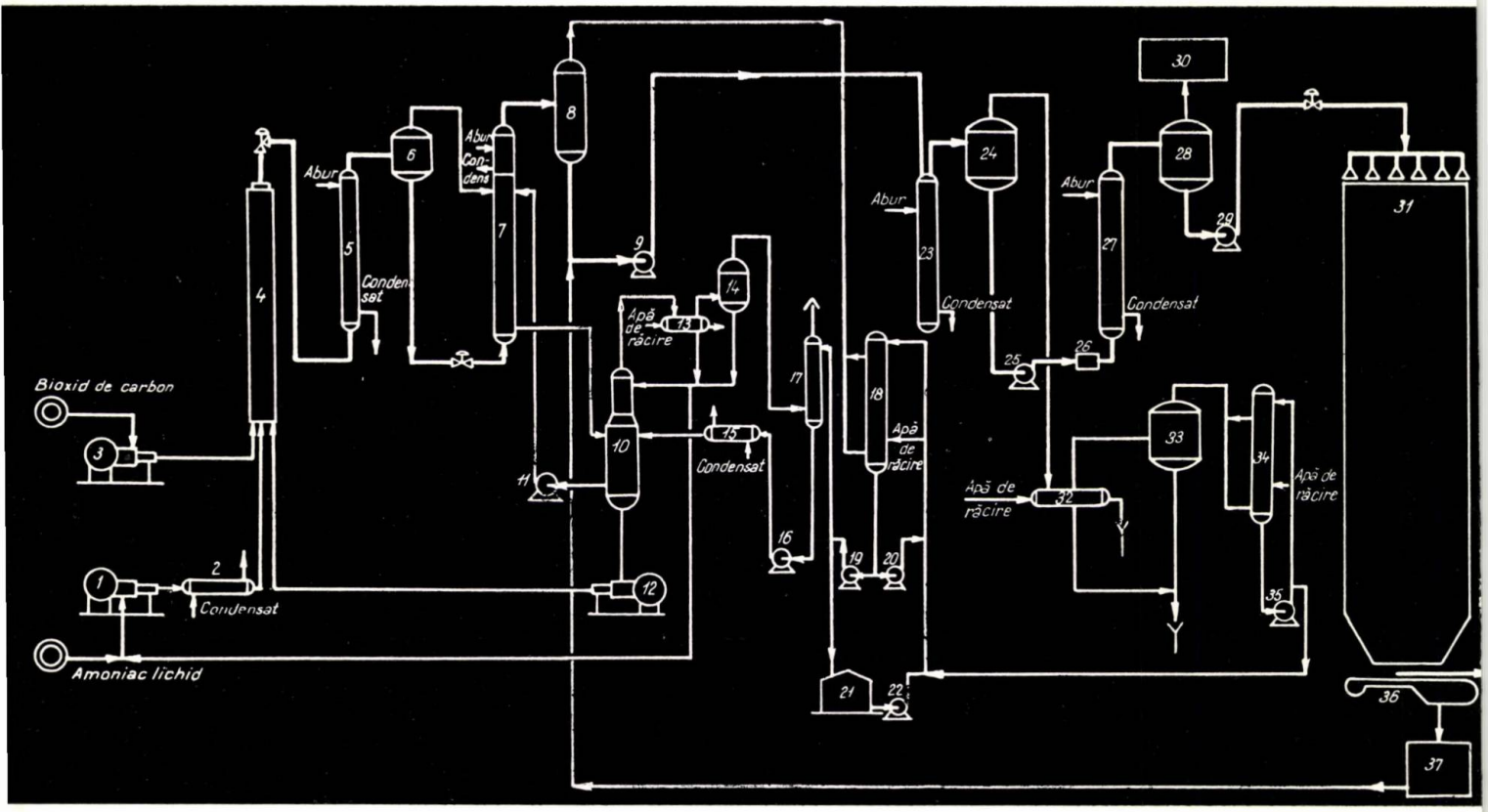


Fig. 7. Procedeul Montecatini:

1 — pompă de amoniac; *2* — preîncălzitor de amoniac; *3* — compresor de bioxid de carbon; *4* — reactor; *5* — coloană de distilare treapta I; *6* — separator; *7* — coloană de distilare treapta a II-a; *8* — separator; *9* — pompă de soluție de uree; *10* — coloană de rectificare pentru amoniac; *11* — pompă de carbamat de amoniu; *12* — pompă de recirculație de carbamat de amoniu *13* — condensator de amoniac; *14* — separator; *15* — preîncălzitor de soluție de carbamat; *16* — pompă de carbamat; *17* — coloană de spălare; *18* — condensator treapta a II-a; *19* — pompă de carbamat; *20* — pompă de carbamat; *21* — rezervor; *22* — pompă; *23* — aparat de concentrare la presiunea atmosferică; *24* — separator; *25* — pompă de soluție de uree; *26* — filtru; *27* — aparat de concentrare sub vid; *28* — separator; *29* — pompă de soluție; *30* — instalație de realizare a vidului; *31* — turn de granulare; *32* — condensator; *33* — separator; *34* — condensator; *35* — pompă de carbamat; *36* — transportor vibrator; *37* — rezervor.

și absorbție din treapta I de descompunere-condensare; în acest mod se realizează o reducere sensibilă a consumului de abur.

Vaporii formați în separatorul treptei a II-a de descompunere sînt condensați, iar soluția formată este utilizată ca reflux într-un turn de absorbție, și de aici, împreună cu soluția din treapta I de condensare, este recirculată în reactor.

În acest mod, cantitățile totale de amoniac și bioxid de carbon, netransformate în uree, sînt recirculate în reactor.

Soluția de uree, practic fără conținut de produși nereacționați, trece din separatorul treptei a II-a de descompunere la un concentrator preliminar, operat la presiunea atmosferică; amoniacul rămas în soluție se degajă în faza de vapori și este recuperat prin condensare, reducîndu-se astfel pierderile de amoniac.

Soluția de uree din concentratorul preliminar este trecută printr-un rezervor intermediar într-un evaporator cu vid, care permite un timp de retenție foarte scurt, obținîndu-se un produs de calitate superioară, cu conținut redus de biuret.

Soluția concentrată este pulverizată într-un turn de granulare, picăturile formate răcindu-se și solidificîndu-se în contracurent cu aerul.

Caracteristicile tehnice ale produsului obținut prin procedeul Montecatini sînt prezentate în tabela 7.

Consumurile specifice de materii prime și utilități sînt redate în tabela 8.

Procedeul Chemico

Amoniacul lichid proaspăt și amoniacul recuperat din instalația de uree trec printr-un preîncălzitor de amoniac pentru menținerea echilibrului termic al autoclavei, după care sînt pompate la presiunea de circa 225 kgf/cm² în autoclava de reacție.

Bioxidul de carbon comprimat în compresorul de bioxid de carbon la presiunea de 225 kgf/cm² și soluția de carbamat de amoniu pompată la aceeași

Tabela 7

GRANULE DE UREE	
Azot, % gr.	min. 46%
Umiditate, % gr.	max. 0,5%
Biuret, % gr.	min. 0,5%
Fier, p.p.m.	max. 2

Tabela 8

Amoniac, kg/t	590
Bioxid de carbon, kg/t	770
Abur, kg/t	1 900—2 100
Energie electrică, kWh/t	170
Apă de răcire, m³/t	100

presiune sînt introduse în autoclava de reacţie. În debitul de alimentare al bioxidului de carbon, se introduce o cantitate de aer pentru a proteja autoclava de reacţie de acţiunea corosivă a produşilor de reacţie.

În autoclava de sinteză au loc reacţiile de formare şi deshidratare a carbamatului de amoniu, rezultînd un amestec constituit din uree, carbamat de amoniu, apă şi amoniac.

Topitura din autoclavă este destinsă în două trepte de destindere şi descompunere, la presiunile de 20 şi 2 kgf/cm², separîndu-se două faze: o fază gazoasă constituită din amoniac, bioxid de carbon şi vapori de apă şi o fază lichidă, constituită din soluţie de uree.

Descompunerea carbamatului de amoniu în treapta I se realizează prin încălzire indirectă cu abur, pe cînd în treapta a II-a de descompunere se utilizează o parte din căldura de reabsorbţie a componenţilor din faza gazoasă, recuperîndu-se în acest mod căldura de reacţie şi micşorîndu-se în mod corespunzător consumul de abur.

Faza gazoasă — amoniac, bioxid de carbon şi vapori de apă — este răcită şi absorbită în apă, în două trepte de absorbţie, iar soluţia de carbamat de amoniu formată este recirculată în coloana de sinteză a ureii.

Amoniacul pur rezultat la partea superioară a coloanei de absorbţie treapta I este condensat şi retrimis în cicul sintezei.

Faza lichidă separată, constituită din soluţie de uree, este concentrată pînă la 99,7—99,8% într-un concentrator, prin încălzire cu abur în spaţiul intertubular şi prin barbotare cu aer. Soluţia de uree concentrată este pulverizată într-un turn de granulare fiind transformată în granule.

Tabela 9

GRANULE DE UREE

Azot, % gr.	min. 46
Umiditate, % gr.	max. 0,3
Biuret, % gr.	max. 0,8
Fier, p.p.m.	max. 1,3

Caracteristicile tehnice ale produsului obţinut prin procedeul Chemico sînt indicate în tabela 9.

Procedeul Lonza-Lummus (fig. 8)

În procedeul Lonza-Lummus, sinteza ureii se realizează din amoniac lichid şi bioxid de carbon gazos la presiunea de circa 350 kgf/cm² şi la temperatura de 200°C.

Produsul rezultat în reactor — conţinînd uree, exces de amoniac, bioxid de carbon şi carbamat de amoniu netransformat este destins la o presiune de circa 17,5 kgf/cm² în aparatul primar de descompunere. Faza lichidă separată este încălzită pentru a se descompune cea mai mare parte din carbamatul rămas în componenţii primari, amoniac şi bioxid de carbon.

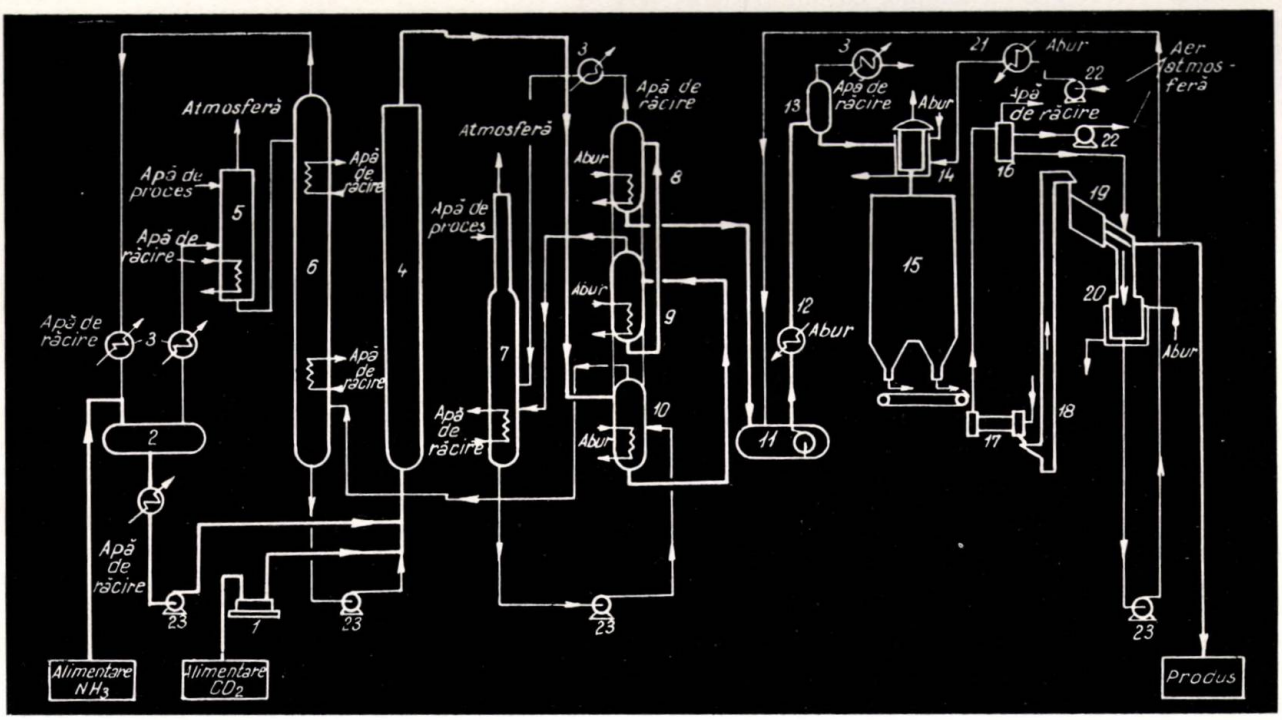


Fig. 8. Procedeul Lonza—Lummus:

1 — compresor; *2* — rezervor de amoniac; *3* — răcitor cu apă; *4* — reactor; *5* — turn de spălare; *6* — absorber primar; *7* — absorber secundar; *8* — turn de destindere; *9* — aparat secundar de descompunere; *10*—aparat primar de descompunere; *11* — rezervor de soluţie; *12* — evaporator; *13* — separator la evaporator; *14* — vas pentru topire; *15* — turn de granulare; *16*—spălător de aer; *17* — răcitor de granule; *18* — elevator; *19* — dispozitiv de sortare; *20* — rezervor de topitură; *21* — preîncălzitor de aer; *22* — ventilator; *23* — pompe centrifuge.

Gazele separate din descompunerea carbamatului de amoniu sînt trimise la absorberul primar, pentru recuperarea reactanților. Pentru a minimaliza formarea biuretului, produs de descompunere nedorit, timpul de retenție la temperaturi ridicate în aparatul de descompunere treapta I este foarte redus.

Soluția apoasă de uree este destinsă și încălzită în aparatul de descompunere treapta a II-a la presiunea atmosferică, pentru a se realiza o recuperare optimă a amoniacului și a bioxidului de carbon.

După destindere la presiunea atmosferică, soluția de uree este destinsă sub vid, pentru a se realiza descompunerea completă a carbamatului de amoniu la temperaturi scăzute, în scopul inhibării formării biuretului.

Gazele reziduale din treapta I de descompunere sînt trecute în contracurent cu o soluție de apă amoniacală în absorberul primar, pentru a recupera întreaga cantitate de bioxid de carbon și o parte din cantitatea de amoniac, în scopul recirculării în reactor.

După ce întreaga cantitate de bioxid de carbon este îndepărtată, cea mai mare parte din cantitatea de amoniac, rămasă în faza de vapori, este condensată cu apă de răcire recirculată, fără compresiune adițională sau refrigerare și trimisă în ciclul sintezei.

Gazele inerte introduse cu bioxidul de carbon părăsesc partea superioară a condensatorului și trec prin turnul de spălare, unde sînt spălate cu apă de proces, utilizată în absorberul primar, pentru recuperarea finală a cantităților mici de amoniac rămase.

Vaporii rezultați la partea superioară a treptei a II-a de descompunere și turnul de spălare sînt trimiși la absorberul secundar, unde sînt absorbiți într-o soluție apoasă.

Soluția de uree este concentrată într-un evaporator cu timp de retenție foarte scurt, la o temperatură puțin mai ridicată decît punctul de solidificare al ureii, pentru a se evita formarea biuretului. Topitura de uree concentrată este apoi pulverizată cu ajutorul unui dispozitiv rotativ într-un turn de granulare. Granulele solidificate sînt răcite și sortate, pentru a se îndepărta cantitățile mici de granule de dimensiuni necorespunzătoare, și sînt trimise apoi la depozitul în vrac sau la stația de însăcuire.

Caracteristicile tehnice ale produsului obținut prin procedeul Lonza-Lummus sînt redate în tabela 10.

Tabela 10

Granule de uree

Azot, % gr.	min. 46
Umiditate, % gr.	max. 0,4
Biuret, % gr.	max. 0,9
Fier, p.p.m.	max. 2

Deși toate procedeele moderne descrise sînt diferite și nu permit o descriere generalizată, prezintă însă următoarele puncte comune mai importante:

a) Recuperarea cît mai completă a reactanților netransformați în uree, amoniac și bioxid de carbon; recircularea acestor produși în reactorul de sinteză sub formă de soluție de carbamat de amoniu.

b) Recuperarea căldurii de condensare a produșilor rezultați din descompunerea carbamatului de amoniu prin utilizarea acestei călduri de reacție în procesul de descompunere sau de concentrare a soluției de uree, reducîndu-se în mod sensibil consumul de abur.

c) Prelucrarea soluției de uree în scopul concentrării la temperaturi cît mai scăzute în aparate cu timp de retenție foarte mic, pentru a se reduce la minimum formarea biuretului.

d) Micșorarea coroziunii în reactorul de sinteză prin introducerea unei cantități foarte mici de aer sau de oxigen, în debitul de alimentare al bioxidului de carbon.

Probleme de rezolvat la proiectarea instalațiilor de uree de capacități mari

Cele mai dificile probleme tehnice, specifice unei instalații de uree, sînt: realizarea de presiuni înalte de lucru; eliminarea coroziunii foarte mari a produșilor de reacție; îndepărtarea rațională a căldurii excedentare din reactorul de sinteză; micșorarea conținutului de apă recirculată în reactorul de sinteză, apa fiind un factor negativ în conversia carbamatului de amoniu în uree și necesitînd un consum ridicat de abur pentru eliminarea în faza de concentrare; recuperarea căldurii de reacție dezvoltată în fazele de condensare — absorbție a amoniacului, bioxidului de carbon și apei prin utilizarea ei la descompunerea carbamatului de amoniu; îndepărtarea cantității mari de apă de reacție prin evaporare sau cristalizare, centrifugare, uscare; evitarea pierderilor de căldură în exterior și a zonelor stagnate, care pot produce blocări ale circuitelor tehnologice prin cristalizarea ureii, datorită faptului că solubilitatea în apă a ureii crește foarte rapid cu creșterea temperaturii; obținerea în produsul finit a unui conținut cît mai scăzut de biuret, produs secundar nedorit în toate sortimentele de uree, cu excepția ureii pentru hrana animalelor.

Aceste probleme au fost tratate în mod amănunțit în articole anterioare [10].

Linia de capacitate mare nu prezintă alte probleme tehnologice dificile în afara celor prezentate mai sus pentru nici unul dintre procesele tehnologice descrise.

Pentru majoritatea utilajelor nu se limitează capacitatea maximă, existînd posibilitatea să fie realizate la capacități mari.

În afara principiilor fundamentale care stau la baza proiectării instalațiilor de capacități mari, în cazul instalațiilor de uree trebuie să se rezolve o serie de probleme particulare, specifice acestei fabricații.

Reactorul de sinteză a ureii

Reactorul de sinteză a ureii este un recipient destul de mare, care trebuie proiectat pentru a rezista la circa 300 atm, constituit dintr-un corp de presiune din oțel carbon, căptușit cu plumb, titan sau oțel special. Volumul reactorului este determinat de timpul necesar de contact între reactanți, pentru a se realiza conversia satisfăcătoare din punct de vedere economic.

Pentru capacități mari volumul reactorului devine foarte mare, timpul de retenție economic, pentru sinteza ureii fiind de circa 40—50 min. În acest caz este necesar să se aleagă un raport economic lungime: diametru. Ca pentru toate aparatele de presiune înaltă, rapoartele mari între lungime: diametru favorizează costuri de investiții mai scăzute.

Construcția reactoarelor lungi pentru sinteza ureii aproximînd o țeavă, este perfect justificată datorită faptului că reactorul nu prezintă nici o parte interioară, distribuția reactanților realizîndu-se mai bine într-o secțiune redusă. Pentru perfectarea amestecului între reactanți la coloanele de sinteză a ureii de capacități mari este totuși necesar să se prevadă la partea inferioară a coloanei sisteme de distribuție pentru un amestec intim între reactanți, amoniac, bioxid de carbon și soluția recirculată de carbamat de amoniu.

Un dezavantaj al coloanelor lungi rezultă din scumpirea construcției metalice cu creșterea înălțimii.

Asemănător reactoarelor de sinteză a amoniacului, utilaje de presiune înaltă devenite clasice, reactorul de sinteză a ureii s-a construit la început cu capace de secțiune egală cu secțiunea coloanei.

Datorită faptului că reactorul de sinteză a ureii, nu are părți interioare, s-a trecut la construirea reactoarelor cu funduri sferice, capacul coloanei micșorîndu-se în mod sensibil; în acest mod, capacitatea utilajului de ridicare a capacului se micșorează, determinînd în mod implicit și o construcție metalică mai ușoară.

Compresorul de bioxid de carbon

Pentru o linie de 900—1 000 t/zi, compresiunea bioxidului de carbon poate fi realizată într-o singură linie de fabricație sau, din argumente de siguranță de exploatare, din două linii de cîte 50—60% capacitate.

Pompele de presiune înaltă de amoniac și de carbamat de amoniu

Pompele de presiune înaltă de amoniac ca și pompele de presiune înaltă de carbamat de amoniu nu se pot realiza din punct de vedere constructiv de capacități foarte mari. Pentru o producție de uree de 900—1 000 t/zi, pompele de presiune înaltă de amoniac nu se pot construi decît în minimum două unități; pompele de presiune înaltă de carbamat de amoniu, transportînd un debit mai redus, pot fi construite dintr-o singură unitate.

În legătură cu aceste utilaje în mișcare, care necesită rezerve instalate, se pune întrebarea care este cea mai rațională soluție din punct de vedere economic: 1 + 1 pompe cu capacitate 100% sau 2+1, fiecare cu o capacitate de 50%?

Utilajele secțiilor de recirculație și evaporare

Utilajele de recirculație sînt constituite dintr-o serie de coloane și schimbătoare de căldură, care funcționează la presiuni de pînă la 30 atm, construite din oțeluri speciale.

Pentru o capacitate de 1 000 t/zi, coloanele secției de recirculație pot fi perfect construite într-o singură linie de fabricație.

Schimbătoarele de căldură de capacități mari ridică însă o serie de probleme: repartiția uniformă a lichidelor pe întreaga arie a secțiunii schimbătorului de căldură, în scopul obținerii unor coeficienți economici de transfer caloric; suprafața de transfer de căldură mărindu-se, se mărește în mod corespunzător și secțiunea și deci grosimea plăcii tubulare ca și lungimea țevilor, antrenînd soluții constructive mai scumpe. În anumite cazuri, un schimbător de căldură de capacitate mare poate fi mai scump decît două schimbătoare de căldură, a căror sumă a suprafețelor să fie egală cu suprafața schimbătorului mare.

În procedeele moderne, soluția de uree rezultînd din reacția de descompunere la concentrații destul de ridicate (circa 75—80%) și evaporarea fiind condusă deci într-un interval restrîns de concentrații, construirea evaporatoarelor pentru o producție de 900—1 000 t/zi uree nu prezintă dificultăți. Evaporatoarele utilizate în instalațiile de uree sînt concentratoare în vid cu film ascendent sau descendent, uneori de tip LUWA sau cu antrenare cu aer, permițînd un timp de retenție foarte redus și temperaturi de fierbere foarte scăzute (puțin mai ridicate decît punctul de topire al ureii) în scopul evitării formării biuretului.

Cristalizatorul

În fabricația ureii se urmărește un produs cu un conținut cît mai scăzut de biuret, produs secundar nedorit, a cărui formare este favorizată de menținerea soluțiilor de uree la temperaturi ridicate. Pentru realizarea temperaturilor cît mai reduse, cristalizarea ureii este condusă în vid.

În consecință, cristalizatorul este un vas proiectat pentru un vid complet. Datorită dimensiunilor mari pe care le atinge cristalizatorul la capacități mari, se recomandă să se construiască două cristalizatoare, pentru o producție de 900—1 000 t/zi; din motive constructive rezultă de asemenea două linii de centrifuge și uscătoare.

Pentru economie de material, vasele care funcționează în vid se construiesc cu perete de grosime relativ mică și prevăzute cu piese de întărire, sudate direct pe manta.

În punctele de fixare a acestor întăriturii, chiar în cazul unei izolări îngrijite, se pot produce pierderi de căldură; aceste puncte devin în acest caz centre de cristalizare, determinînd depunerea rapidă a cristalelor în întreg cristalizatorul.

Pentru a elimina acest fenomen, este necesar să fie eliminate aceste piese de întărire în zona de suprasaturare a soluției de uree.

O consecință a utilizării cristalizatoarelor de mare capacitate este faptul că apare necesitatea instalării unei suprafețe de transfer de căldură corespunzătoare.

Din bilanțul termic al sistemului, rezultă că este necesară numai o mică cantitate de căldură suplimentară pentru a fi adăugată soluției care iese din faza de descompunere, pentru a realiza evaporarea cantității de apă în condițiile de lucru ale cristalizatorului.

Pentru o instalație de dimensiuni moderate, această cantitate de căldură poate fi ușor furnizată

prin mantalele cu abur ale conductelor de recirculaţie ale cristalizatorului.

Pentru o producţie mare, se atinge însă un punct la care raportul dintre suprafaţă şi volum este insuficient pentru furnizarea căldurii suplimentare numai în mantaua conductelor de recirculaţie, rezultînd astfel necesitatea completării acestei cantităţi de căldură prin intermediul unui schimbător de căldură cu abur.

Turnul de granulare

Turnurile de granulare pot fi construite din beton cu secţiunea pătrată sau circulară sau din foi de aluminiu, fixate într-o structură metalică. La turnurile cu secţiuni mari, dificultăţile funcţionale sînt legate de obţinerea unei distribuţii uniforme a aerului pe întreaga arie a secţiunii turnului. Printr-o distribuţie greşită a aerului, granulele pot ajunge la partea inferioară a turnului în stare semitopită, determinînd blocarea echipamentului de scoatere din turn a granulelor sau o cantitate mare din producţia de granule poate prezenta dimensiuni mai mari sau mai mici decît cele corespunzătoare.

Aceste granule de dimensiuni necorespunzătoare sînt sau dizolvate în apă, şi soluţia finală se concentrează (procedeele Stamicarbon, Montecatini, Chemico, Lonza-Lummus), sau sînt retopite (procedeul Toyo-Koatsu), ducînd la un conţinut ridicat de biuret în produsul finit.

Pentru turnurile de granulare de capacităţi mari, se construiesc astăzi ventilatoare de capacităţi foarte mari; problema dificilă care rămîne de rezolvat este distribuţia uniformă a aerului.

Echipamentul de cîntărire şi însăcuire a produsului finit

La capacităţi de producţie foarte mari, multiplicarea maşinilor de cîntărire şi însăcuire poate mări foarte mult costurile de producţie prin mărirea corespunzătoare a numărului personalului care lucrează cu aceste maşini. Această parte a instalaţiei trebuie analizată atît din punctul de vedere al costurilor de investiţie cît şi din punctul de vedere al costurilor de producţie, pentru a se ajunge la soluţii echilibrate.

Tendinţa actuală este să se instaleze maşini de mare capacitate, automatizate, care să permită o funcţionare sigură şi economică.

Depozitarea şi expediţia unei cantităţi mari de produs finit trebuie organizată în mod judicios pentru a se evita întreruperea funcţionării instalaţiei din cauza deficienţelor de depozitare şi expediţie.

Instalaţiile auxiliare

Într-o instalaţie de uree, cantitatea maximă de energie fiind consumată pentru comprimarea materiilor prime, amoniacul, bioxidul de carbon şi soluţia recirculată de carbamat de amoniu, consumul maxim de abur fiind dat de secţia de descompunere a carbamatului de amoniu şi aproape întreaga cantitate de apă de răcire fiind utilizată pentru condensarea şi răcirea amoniacului recirculat, liniile de capacităţi mari duc la soluţii economice pentru instalaţiile auxiliare.

Instalaţiile de uree de capacităţi mari trebuie astfel proiectate încît să prezinte flexibilitate de funcţionare, permiţînd producţii mai reduse decît capacitatea nominală pînă la 60% din capacitatea proiectată, chiar pe perioade mai lungi de timp, în funcţie de diferitele sezoane ale anului.

Reglarea compresoarelor de bioxid de carbon, a pompelor de presiune înaltă de amoniac şi carbamat de amoniu trebuie astfel realizată încît consumul de energie electrică să se reducă proporţional cu scăderea debitului maşinii.

Condensatoarele mari de amoniac utilizează cea mai mare parte a apei de răcire. În instalaţiile mari, aceste condensatoare pot fi construite din mai multe unităţi, operate în paralel, alimentate separat cu apă de răcire; în acest mod, la operarea instalaţiei la capacităţi reduse se evită variaţii în presiunea apei de răcire în alte secţii ale instalaţiei.

Pentru o perfectă flexibilitate de funcţionare, aprovizionarea cu materii prime trebuie perfect asigurată. În acest scop, capacitatea de depozitare cu materiile prime necesare (amoniac şi bioxid de carbon) trebuie să fie suficient de mare, ceea ce duce desigur la unele cheltuieli suplimentare.

Concluzii

Din cele arătate rezultă că economiile realizate în costurile de investiţii şi de producţie prin realizarea liniilor de capacităţi mari sînt remarcabile şi justifică tendinţa mondială actuală spre creşterea capacităţii unităţilor de uree.

Capacitatea maximă proiectată pînă în prezent în fază de execuţie este linia de 600 t/zi, bazată pe procedeul Toyo Koatsu şi care va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1965.

În acest an, etapa la care urmează să se treacă este linia de 900—1 000 t/zi.

Această capacitate poate fi realizată în următorul aranjament: două linii pentru compresoarele de bioxid de carbon şi pompele de presiune înaltă de amoniac şi o singură linie pentru secţiile de sinteză, recirculaţie, evaporare şi granulare. În cazul procedeului Toyo-Koatsu, datorită dimensiunilor mari ale cristalizatorului în vid, este raţional să se prevadă două linii de cristalizatoare, secondate de două linii de centrifuge şi uscătoare.

Progresele remarcabile realizate de tehnologia ureii, precum şi utilizările multiple şi avantajele ureii pot permite să se întrevadă construirea liniilor de capacităţi mai mari de 1 000 t/zi în viitorul apropiat.

Bibliografie

1. Keens, D. Large plants supplement. În: European Chemical News, nr. 10, oct. 1964, p. 16.
2. Bella, F. Large plants supplement. În: European Chemical News, nr. 10, oct. 1964, p. 22.
3. Genin, G. În: L'ind. Chim., nr. 565, 1964, p. 277.
4. *** În: Look Japan, nr, 9, sept. 1964, p. 14.
5. *** În: Nitrogen, nr. 1, ian. 1962, p. 37.
6. *** În: Nitrogen, nr. 5, mai 1963, p. 1.
7. *** În: Chem. Week, nr. 4, apr. 1964.
8. Reynolds, J. C. şi Trimarke, C. R. În: Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, nr. 12, dec. 1962, p. 109.
9. *** În Nitrogen, nr. 33, 1965, p. 30.
10. Mănciulescu, A. În: Rev. Chim. **12**, nr. 8, aug. 1961, p. 478; **15**, nr. 12, dec. 1964, p. 733.

Fl. Bunuş

DETERMINAREA RADIOCHIMICĂ A UNOR SECŢIUNI EFICACE ÎN REACŢII NUCLEARE DIN ŢINTE DE WOLFRAM CU NEUTRONI RAPIZI (14,5 MeV)

În această lucrare ne-am propus a determina secţiunile eficace ale unor reacţii nucleare provocate cu neutroni rapizi (14,5 MeV) monocinetici, obţinute prin bombardarea unor ţinte de wolfram. Ţinînd seama de faptul că secţiunea eficace pentru reacţia respectivă depinde de energia neutronului şi că, în multe cazuri, această variaţie este enormă, folosirea unor surse monoenergetice de neutroni este de o importanţă deosebită. Atunci cînd energia neutronului este mică ($\lambda \gg R$) intervin proprietăţile ondulatorii ale particulelor, secţiunea eficace creşte enorm într-un interval extrem de mic al energiei particulei (rezonanţă). În domeniul eV-ilor există o relaţie care indică dependenţa secţiunii eficace de $1/v$ (v este viteza particulei). Peste curba respectivă se suprapun rezonanţele caracteristice.

La energii mari ale neutronului, cînd ($\lambda \ll R$), secţiunea eficace este de ordinul barn-ilor ($1\ b = 10^{-24}\ cm^2$). Cînd vorbim de secţiune eficace (probabilitatea reacţiei respective) amintim că aceasta este o însumare a unor secţiuni parţiale care fiecare caracterizează procesul respectiv. În cazul nostru procesul total prin care se absoarbe neutronul este dat de următoarele reacţii nucleare: (np), (nd), ($n\alpha$), ($n2n$) etc., fiecare caracterizată prin secţiunea sa.

Conform teoriei nucleului compus (modelul picăturii), atunci cînd neutronul loveşte nucleul ţintă, acesta este absorbit de nucleu, aducînd cu el atît energia de legătură (~8MeV) cît şi energia cinetică. Această energie face ca nucleul compus să devină excitat, să aibă o viaţă suficient de lungă, să uite de modul cum s-a format, iar pe urmă să se dezactiveze, emiţînd o particulă sau o cuantă gamma (evaporare). După cum se va arăta, însă, nu întotdeauna această descriere este valabilă, iar în cazul nostru, cînd neutronii au energia de 14,5 MeV, o altă teorie pare mai plauzibilă şi în orice caz explică interacţiunea dintre particulele nucleare.

Formarea nucleului compus este foarte probabilă cînd neutronul incident are exact energia de a forma nucleul compus într-una din stările sale multiple. Apare deci noţiunea nivelurilor energetice în nucleu într-un mod aproximativ similar cu al stărilor energetice ale electronului în atom. Secţiunile eficace permit stabilirea acestor niveluri şi, respectiv, stabilirea unor teorii privind interacţiunea particulelor cu nucleul. Modelul odată stabilit este verificat prin rezultatele experimentale ale secţiunii eficace şi se va căuta îmbunătăţirea lui. Un model nuclear ales va prezice o secţiune teoretică, care apoi se va compara cu valoarea experimentală. Un exemplu concludent al aportului rezultatelor experimentale ale secţiunilor eficace la stabilirea modelului nuclear este includerea transparenţei nucleare în model. În acest caz particula bombardantă n poate străbate o mare parte din nucleu fără a fi absorbită, nucleul nu mai este opac, iar energia de excitare nu se mai repartizează între toate particulele nucleului. În acest model, Weisskopf [1] calculează secţiunea eficace pentru transparenţa parţială.

În 1953, Paul şi Clarke [2], folosind neutroni de 14,5 MeV, constată abateri apreciabile de la valorile experimentale comparînd valorile respective cu cele teoretice calculate după modelul picăturii. În acest caz valorile experimentale sînt mult mai mari decît cele teoretice. Brown şi Muirhead [3] emit atunci teoria interacţiunii directe.

Astfel, într-o reacţie de tip np cu neutroni de 14,5 MeV, neutronul incident acţionează direct cu un proton pe care îl expulzează din nucleu. Efectul barierei de potenţial este neglijabil.

Această nouă teorie concordă cu rezultatele experimentale. Pentru reacţii de tip np s-a stabilit o tendinţă de scădere a secţiunii eficace cu numărul de masă. Pentru reacţiile $n\alpha$ nu s-a stabilit încă o teorie definitivă. În cazul reacţiilor de tip nd avînd în vedere o serie de dificultăţi la realizarea măsurătorilor, datele din literatura de specialitate lipsesc. În vederea stabilirii unei teorii şi pentru reacţii de tip nd, s-a efectuat lucrarea de faţă şi s-a ţinut seama şi de reacţiile nucleare apărute incidental.

Partea experimentală

Studiul reacţiilor nucleare de tip nd este foarte dificil, deoarece practic numai 7—8 elemente permit acest lucru [fie că abundenţa sau secţiunea eficace sînt prea mici, fie că existenţa a doi izotopi stabili alăturaţi fac să interfereze cu o reacţie $np\ \sigma\ (np) \gg \sigma\ (nd)$].

Wolframul este unul dintre elementele pentru care acest lucru este posibil, iar prin alegerea unui timp de iradiere potrivit se pot înlătura o serie de reacţii nucleare nedorite.

Ca sursă de neutroni rapizi monoenergetici s-a folosit reacţia nucleară $d + T$. Deuteronii d acceleraţi într-un accelerator de tip Cockroft — Walton la o energie de 120 KeV lovesc ţinta de tritiu T producătoare de neutroni. În acest interval reacţia nucleară $T(dn)\ He^4$ prezintă o largă rezonanţă şi este exoergică. He^4 rezultat neavînd stări excitate, neutronii obţinuţi sînt monocinetici, cu o energie de $14{,}5 \pm 0{,}2$ MeV.

Ţinta de tritiu producătoare de neutroni (T adsorbit pe Ti sau Zr) este situată la capul tubului de accelerare, iar proba de iradiat (W) se fixează lîngă aceasta, pentru a cuprinde un flux cît mai mare de neutroni.

Activitatea indusă în probă (care are un număr N de atomi) la o secţiune eficace pentru reacţia studiată σ şi flux de neutroni Φ într-un timp dt este dată de relaţia (4):

$$\frac{dN}{dt} = N\sigma\Phi\,(1-e^{-\lambda t}) \qquad (1)$$

în care λ este constanta de dezintegrare pentru radioizotopul respectiv şi care exprimată funcţie de timpul de înjumătăţire $T_{1/2}$ este: $\lambda = 0{,}693/T_{1/2}$.

Din formula (1), activitatea indusă dN/dt se poate determina absolut cu contorul, N se cîntăreşte, Φ se determină prin măsurători cu contoare speciale, prin metoda protonilor de recul sau a particulei asociate (în cazul nostru α), iar σ este necunoscuta care urmează a fi determinată.

Pentru determinarea fluxului de neutroni se pot folosi şi metode indirecte [4, 5] bazate pe o reacţie de referinţă. Activitatea elementului de referinţă este legată de flux printr-o determinare prealabilă, aplicînd una dintre metodele directe amintite.

În cazul nostru, utilizînd o metodă nouă [6], elementul de referinţă se supune bombardamentului de neutroni, fiind intim amestecat cu elementul ţintă şi plasat lîngă capătul tubului de accelerare. În acest fel se înlătură complet erorile de geometrie ale sistemului ţintă-referinţă, deoarece, fiind intim amestecate, sînt străbătute de acelaşi flux.

Elementul de referinţă trebuie să aibă σ determinată precis prin metodele directe amintite. Separarea elementului de referinţă de ţintă trebuie să se facă rapid, avînd în vedere activităţile cu viaţă scurtă.

În cazul de faţă, W sub formă de pulbere se amestecă intim cu Fe pulbere. Pentru Fe reacţia de referinţă cu σ bine deter-

minată (100 mb) este următoarea [6]: ^{56}Fe (np) ^{56}Mn. După iradiere separarea Fe se face rapid cu ajutorul unui electromagnet.

Reacţiile nucleare care apar [7] în elementul ţintă sînt date în continuare. Se va ţine seamă că pentru a exclude reacţiile nedorite, dar a obţine totuşi o activitate măsurabilă, s-a ales timpul de iradiere de o oră.

^{184}W (np) ^{184}Ta (8,7h); ^{186}W (np) ^{186}Ta (10 min); ^{186}W (nd) ^{185}Ta (50 min); ^{186}W $(n\alpha)$ ^{183}Hf (60 min). În concluzie se vor obţine radioizotopii Ta şi Hf, alte reacţii nucleare fiind excluse. Pentru a evidenţia radioizotopii induşi este necesar să se determine $T_{1/2}$, tipul şi energia radiaţiilor emise.

Schemele de dezintegrare [8], avînd spectre gamma complexe, sînt dificil de evidenţiat prin spectrometrie gamma. Măsurătorile prin absorbţie beta sînt imprecise. Deoarece secţiunile eficace sînt extrem de mici, deci radioactivitate indusă redusă, se preferă măsurători beta, deoarece aceste radiaţii sînt mai eficient măsurate decît radiaţiile gamma, chiar atunci cînd se utilizează contoare cu scintilaţii. Identificările se vor face după $T_{1/2}$. Înainte de efectuarea măsurătorilor, avînd în vedere că ^{185}Ta şi ^{183}Hf au timpi de înjumătăţire foarte apropiaţi, este necesară efectuarea unei separări chimice nete între Hf şi Ta. O separare nespecifică duce la erori enorme.

a) *Metoda chimică folosită*

Printre metodele chimice cu ajutorul cărora se poate efectua o separare netă între elementele amintite sînt metodele bazate pe schimbători de ioni sau extracţie cu solvenţi [9, 10, 11]. Avînd în vedere că elementul ţintă W se află în mare cantitate faţă de Hf şi Ta (trasori) şi că metodele de separare descrise cer un timp îndelungat, în care se pierde mare parte din activitatea indusă, s-a pus la punct o metodă de precipitare care este suficient de rapidă şi precisă. Metoda propusă este următoarea:

Wolframul (5g) sub formă de pulbere se dizolvă într-un amestec de HNO_3+HF concentraţi, apoi se adaugă ca purtători Hf+Ta în cantităţi de ordinul zecilor de mg, deoarece cantităţile infime induse în ţintă nu se pot separa prin procedeele chimice clasice. Se adaugă apoi $Ba(NO_3)_2$ soluţie, cînd precipită complet $BaHfF_6$. După separarea precipitatului prin centrifugare, soluţia se saturează cu KF, cînd precipită incomplet Ta ca K_2TaF_7. ($BaHfF_6$ pentru a nu include Ta se spală cu soluţie diluată de HF).

Într-un studiu efectuat de noi [12, 13] se indică raportul optim de atac între HF/HNO_3=2,5. De asemenea s-au stabilit şi celelalte condiţii de lucru (cantităţi de reactivi, purtători adăugaţi etc.), deoarece, datorită tendinţei pe care o au Ta şi Hf de a forma polimeri şi coloizi în soluţie apoasă, apar o serie de dificultăţi care altfel sînt cu greu de înlăturat. Pentru verificarea metodei de separare s-au utilizat radioizotopii Hf şi Ta obţinuţi la un reactor nuclear, şi anume: ^{182}Ta (115d) şi ^{181}Hf (45d). Aceşti radioizotopi s-au adăugat ca trasori, succesiv, şi s-a aplicat metoda propusă, iar în fracţiunile separate s-a verificat contaminarea. Astfel s-a stabilit metoda de separare care dă rezultate nete. Separarea durează o oră, cînd se pierde circa 1/2 din activitatea ^{185}Ta şi ^{183}Hf şi complet ^{186}Ta (10 min), care în final nu interferează cu ^{185}Ta. După separarea fracţiunilor respective se face măsurarea activităţilor induse prin măsurători beta cu contoare proporţionale cu gaz în curgere (argon 90%+ metan 10%) cu fereastră de VYNS de 80 $\mu g/cm^2$, etalonate. Etalonarea contoarelor proporţionale cu fereastră se face prin intermediul contoarelor proporţionale 4π cu gaz în curgere (acelaşi amestec). Pentru înlăturarea erorilor care apar prin difuziunea razelor beta în strat, precum şi a celor ce provin din geometrie, probele trebuie să aibă o formă perfect plană, să nu crape, să aibă grosime perfect uniformă şi diametrul riguros acelaşi. Acest deziderat se realizează prin aducerea celor doi compuşi la forma de oxizi, cînd, de asemenea, activitatea specifică este maximă. ($BaHfF_6$ se dizolvă în HNO_3 8n saturat cu H_3BO_3, iar cu NH_4OH se precipită $HfO_2 . xH_2O$, se spală, se separă şi se calcinează; K_2TaF_7 se dizolvă în HF diluat, se precipită $Ta_2O_5 . xH_2O$ cu NH_4OH, restul operaţiilor fiind aceleaşi). Oxizii respectivi de Hf sau Ta se reiau cu acetonă pe o pîlnie specială demontabilă după o tehnică descrisă de P a t e şi J a f f e [14], iar precipitatul, îndeplinind acum toate condiţiile, depus pe tăviţă, se poate măsura. După efectuarea măsurătorilor, oxizii respectivi sînt supuşi la determinări cantitative, deoarece prin operaţiile descrise, lucrînd rapid, sînt pierderi de neînlăturat (în cazul Ta şi precipitare incompletă) care trebuie corectate [13].

În vederea stabilirii eficacităţii contorului cu fereastră pentru emiţătorul respectiv se foloseşte contorul 4π. Pe această cale se poate stabili exact, prin intermediul contorului cu fereastră, activitatea absolută indusă în ţintă. Deoarece ^{32}P ca $H_3{}^{32}PO_4$ fără purtător are un spectru similar (respectiv E_{max} pentru radiaţii beta de aproximativ aceeaşi energie ca şi pentru radioizotopii studiaţi şi din o serie de studii ale eficacităţii funcţie de E_{max} [13] s-au stabilit comportări similare) se va folosi la calibrare. Astfel s-a determinat activitatea absolută a acestuia cu contorul 4π, plasîndu-se pe suportul din VYNS (copolimer de acetat de vinil/clorură de vinil) de o picătură de 40 + 5$\mu g/cm^2$ aur depus în vid conform celor descrise de P a t e şi J a f f e [14]. O dată stabilită activitatea absolută a soluţiei de ^{32}P se ia o cantitate bine stabilită din aceasta şi se prepară probe diferite de HfO_2 sau Ta_2O_5 de diferite grosimi în care este inclus ^{32}P. Grosimea probei preparate după tehnica amintită se stabileşte prin cîntărire, iar raportul activităţii relative măsurate la contorul cu fereastră (imp./min)/activitatea absolută din proba care se estimează (des./min) dă eficacitatea respectivă. Cu ajutorul acestor date se trasează curba eficacităţii contorului funcţie de grosimea probei, iar diagrama respectivă va permite determinarea activităţilor absolute cu ajutorul contorului cu fereastră.

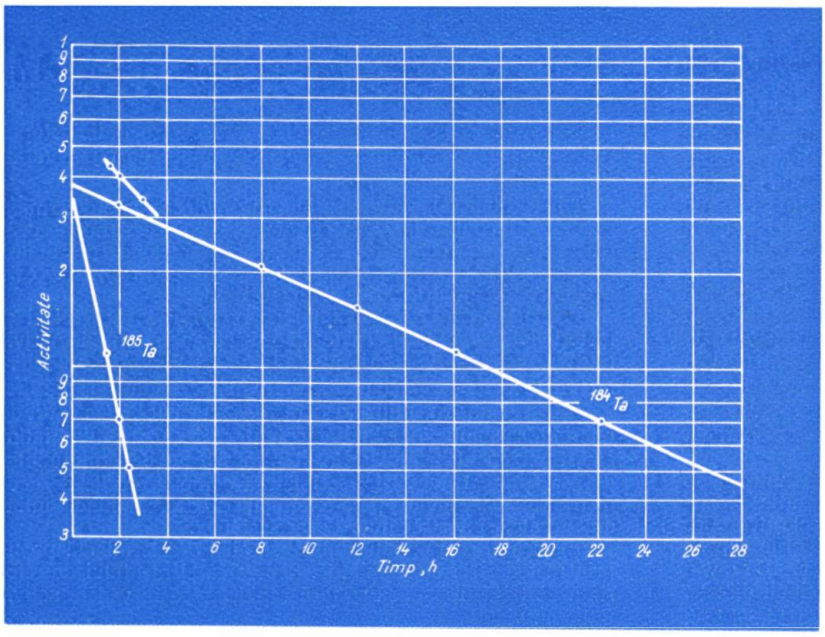


Fig. 1. Fracţiunea cu Ta.

Se observă că la coprecipitarea ^{32}P cu purtătorul respectiv HfO_2 sau Ta_2O_5 numai P pentavalent este antrenat. În consecinţă se face o precipitare prealabilă a acestuia cu Hf (foarte puţin), urmată de o redizolvare, cînd tot fosforul va fi pentavalent, acesta fiind apoi utilizat la măsurătorile 4π. Bineînţeles reziduul de pe suportul de VYNS al contorului 4π nu va depăşi cîteva μg.

În cele ce urmează se va face pe scurt o recapitulare a metodei de lucru, după ce toate procedeele chimice extrem de minuţioase au fost puse la punct [13]. Într-o fiolă de polietilenă se introduc 5 g W intim amestecat cu elementul de referinţă, 0,5 g Fe. Iradierea cu neutroni durează o oră, apoi Fe este complet separat de W cu un electromagnet. W se dizolvă într-un pahar care conţine HNO_3 + HF + cîteva zeci mg purtători Hf şi Ta (sticla se evită complet). Se aplică metoda chimică de separare, după care Ta şi Hf se aduc la forma de oxizi, care se supun măsurătorilor. Aceste măsurători se efectuează la contorul cu fereastră, asociat cu aparatura electronică de numărare [6]. Aceasta este prevăzută cu un timer electronic care înre-

gistrează pe bandă, o dată cu timpul, şi un număr prefixat de impulsuri. Astfel se urmăreşte de pe bandă activitatea funcţie de timp, iar în final se trasează curba respectivă în coordonate semilogaritmice, aşa cum reiese din figurile 1 şi 2, pentru cele două elemente studiate [13]. Activităţile respective se extrapolează la timpul $t=0$ (terminarea iradierii), şi aceste valori sînt luate ca bază de calcul după ce se fac corecţiile respective (eficacitatea contorului, pierderi de probă etc.).

S-a amintit că s-a iradiat şi elementul de referinţă (expus la acelaşi flux) Fe; acesta se dizolvă într-un amestec-standard de soluţie de H_2SO_4 în apă şi $MnSO_4$ purtător. În acest caz activitatea lui se măsoară cu un contor G—M cu imersie (în soluţia respectivă), eficacitatea acestuia fiind în prealabil determinată prin intermediul unui contor 4π. Şi aici deci se determină activitatea absolută şi se fac corecţiile de $t=0$.

Deoarece maşina de accelerare nu dă un flux constant de neutroni, variaţia acestuia în timp se măsoară cu un contor special (contor cu scintilaţii pentru neutroni rapizi-protoni de recul) aflat lîngă tubul de accelerare.

b) *Rezultatele experimentale obţinute*

Din ecuaţia (1) se poate calcula numărul de nuclee active la timpul τ, considerînd numărul lor format în trecut în intervalul de timp dt:

$$N_0 = N\sigma \int_0^{\tau} \varphi\, e^{-\lambda(\tau - t)}\, dt\,; \qquad (2)$$

ţinînd seama de relaţia $I = N_0\lambda$, unde I= des./min, şi apoi de faptul că contorul de neutroni măsoară fluxul relativ Φ, care este legat de cel absolut prin relaţia: $\varphi = \eta\Phi$, şi efectuînd înlocuirile se obţine:

$$I = N\sigma\lambda\eta \int_0^{\tau} \varphi\, e^{-\lambda(\tau - t)}\, dt.$$

Pentru elementul referinţă se poate scrie o relaţie similară şi, deoarece acesta este interceptat de acelaşi flux, făcînd raportul acestor două relaţii η dispare. Totodată, se înlocuieşte integrala printr-o însumare determinată grafic S, unde dt devine Δt şi va fi mic în comparaţie cu timpul de înjumătăţire. În aceste condiţii se obţine:

$$\frac{I}{I_r} = \frac{N\sigma\lambda S}{N_r\sigma_r\lambda_r S_r}$$

Din această relaţie numai σ este necunoscut, iar σ_r are valoarea 100 mb [6]. Activităţile introduse în ecuaţie sînt luate prin extrapolarea curbelor de dezintegrare la $t=0$ şi vor include toate corecţiile.

În fiecare caz în parte s-au făcut trei determinări, luîndu-se valoarea medie a lui σ. Diagramele din figurile 1 şi 2 dau numai un exemplu din fiecare. În continuare se dau valorile medii obţinute pentru fiecare reacţie nucleară, unde σ se exprimă în milibarni (mb) [13]:

$^{184}W\ (np)\ ^{184}Ta\ \ \sigma = 1{,}68 \pm 0{,}02$ mb.
$^{186}W\ (nd)\ ^{185}Ta\ \ \sigma = 0{,}193 \pm 0{,}007$ mb.
$^{186}W\ (n\alpha)\ ^{183}Hf\ \ \sigma = 0{,}476 \pm 0{,}014$ mb.

Rezultatele sînt date pe baza valorii secţiunii eficace 100 mb pentru reacţia de referinţă $^{56}Fe\ (np)\ ^{56}Mn$ determinată prin diferite metode [6].

Astfel s-au putut înlătura sursele de erori, care în cadrul altor măsurători pentru alte ţinte (din literatura de specialitate) au atins valori de peste 100%. S-au înlăturat imprecizia asupra măsurătorilor de flux de neutroni, precum şi erorile care se datoresc calibrării contoarelor cu fereastră.

Erorile datorate măsurătorilor 4π sînt neglijabile (absorbţia în suportul de VYNS de 20—30 $\mu g/cm^2$ este extrem de mică).

Concluzii

După cum s-a amintit, teoria statistică a nucleului compus nu explică rezultatele experimentale mari pentru neutroni rapizi. Teoria interacţiunii directe a lui Brown şi Muirhead [3] se aplică cu succes în acest caz (neutronul interacţionează direct cu particula nucleară care se expulzează, bariera de potenţial neavînd rol pentru particule cu sarcină). Comparînd valoarea calculată teoretic după teoria interacţiunii directe obţinem 22,2 mb [15], faţă de valoarea experimentală obţinută în lucrarea de faţă $1{,}68 \pm 0{,}02$ mb. Constatăm deci o coincidenţă remarcabilă pentru reacţia nucleară $^{184}W\ (np)\ ^{184}Ta$. O altă valoare experimentală dată în [15] de 4,75 mb arată că este posibil să se fi strecurat unele erori. Metoda activării cu neutroni nu distinge reacţiile (*nd*) de (*n,pn*) şi (*n,np*) pe care le vom considera deci *nd*. Nu se va insista asupra acestor mecanisme descrise în literatura de specialitate [4], însă în cazul determinărilor efectuate pentru reacţia $^{186}W\ (nd)\ ^{185}Ta$ s-a obţinut o secţiune eficace de $0{,}193 \pm 0{,}007$ mb. Trebuie subliniat faptul că dacă comparăm această valoare cu cea calculată teoretic prin teoria interacţiunii directe 0,02—0,05 mb (14,5—15 MeV), se constată că valoarea experimentală este mai mare, însă valorile teoretice sînt calculate numai [4] pentru tipul *n,np* sau metoda activării nu diferenţiază tipurile amintite.

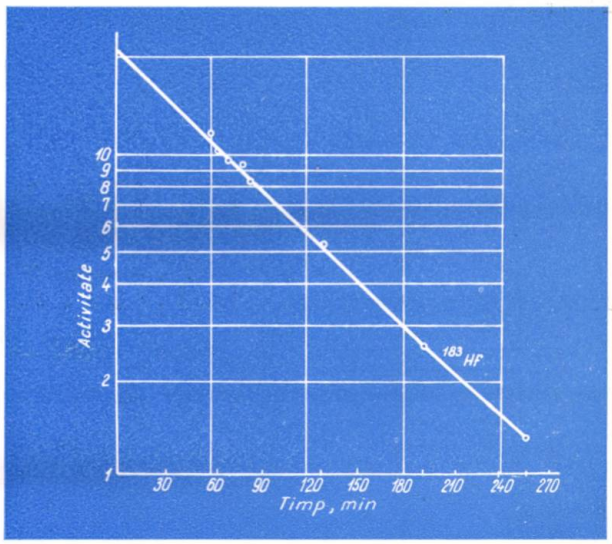


Fig. 2. Fracţiunea cu Hf.

De asemenea există o dependenţă accentuată a secţiunii eficace de variaţia energiei neutronilor. În cazul nostru avem o astfel de distribuţie a energiei $14{,}5 \pm 0{,}2$ MeV. Cu aceste observaţii se poate trage concluzia că şi în acest caz se poate aplica teoria interacţiunii directe (teoria statistică a nucleului compus dă valori cu cîteva ordine de mărime mai mici). În cazul reacţiei $^{186}W\ (n\alpha)\ ^{183}Hf$ valoarea de $0{,}476 \pm 0{,}014$ mb se potriveşte cu rezultatele lui Coleman dintr-o serie de măsurători [15] în care secţiunile eficace pentru unele elemente grele au valori de 0,4—1 mb.

Deşi o teorie definitivă încă nu s-a stabilit, ca în cazul reacţiilor de tip *np*, totuşi numai un mecanism de interacţiune directă trebuie să fie luat în consideraţie, avînd în vedere că teoria statistică a nucleului compus, în special pentru elemente grele, nu satisface.

Bibliografie

1. Blatt, J. M. şi Weisskopf, V. F. Theoretical Nuclear Physics VIII, J. Wiley & Sons New York, 1952.
2. Paul, E. B. şi Clarke, R. L. În: Canad. J. Phys. **31**, 1953, p. 267.
3. Brown, G. şi Muirhead, H. În: Phil. Mag. **2**, 1957, p. 473.
4. Barry, J. F. Coleman, R. F., Hawker, B. E. şi Perkin, J.L. În: Proc. Phys. Soc. **74**, 1959, p. 632.
5. Donald, J. Hughes. Neutron Cross Sections. I, Pergamon Press, London, 1957.
6. Martin, G. R. Private Communication, 1962.
7. *** În: Nuklid Karte. Bundes-Ministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, 1958.
8. *** În: National Academy of Science U.S.A.-Nuclear Data Sheets, 1961.
9. Steinberg, E. P. The Radiochemistry of Niobium and Tantalum NAS-USAEC, aug. 1961.
10. Steinberg, E. P. The Radiochemistry of Zirconium and Hafnium NAS-USAEC, ian 1960.
11. Wayne, W. Meinke. Chem. Proc. in Bombardment Work at Berkeley USAEC, 208, 1949.
12. Bunuş, F. Tehnica nucleară, nr. 7, 1964, p. 412.
13. Bunuş, F. Master of Science Thesis, University of Durham 1962. Bunuş, F. Davies, J. H., Kosta, L., Martin, E. B. Martin, G. R. şi Murakami, Y. Cross Section Measurements on some 14 MeV Neutron Induced Reactions-Discussion on Nuclear Chemistry UKAEA-University of Oxford, sept. 1962.
14. Pate, B. D. şi Jaffe L. În: Canad. J. Chem. **33**, 1955, p. 610.
15. Coleman, R. F., Hawker, B. E., O Conor, L. P. şi Perkin, J. L. În: Proc. Phys. Soc., **73**, 1959, p. 215.

Elvira Grou

CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA CANTITĂȚILOR MICI DE SIMAZINĂ ȘI ATRAZINĂ ÎN SOL

Pentru microdeterminarea simazinei și atrazinei, în literatura de specialitate sînt descrise variante ale metodei B u r s c h f i e l d [2], variante ale metodei spectrofotometrice în ultraviolet descrise de cercetătorii laboratorului analitic al fabricii Geigy [3, 4] și ale metodei cromatografice pe hîrtie descrisă de A n t o i n e [1], M e y e r și colaboratorii [5].

Dintre acestea, în cercetările noastre ne-am oprit asupra metodei colorimetrice, bazată pe reacția cu piridină a cloralchilamino-*s*-triazinelor, pentru că, față de toate celelalte metode, ea prezintă o sensibilitate mai mare, 0,15 μg/ml. Ea are însă dezavantajul că coloratia galbenă dată de sarea de sodiu a aldehidei glutaconice, care rezultă din reacție, este foarte puțin timp stabilă și este puternic influențată de prezența substanțelor colorate, care nu au putut fi eliminate la purificarea extrasului din sol.

Efectuînd încercări, s-a găsit că aldehida glutaconică obținută prin reacția dintre cloralchilamino-*s*-triazine (simazina, atrazina, propazina, trietazina) și piridină în mediu de acid acetic formează cu acidul barbituric o coloratie roșie-violetă foarte stabilă, adecvată determinării colorimetrice.

Reacția dintre aldehida glutaconică și acidul barbituric are loc, probabil, după schema 1.

Prin această condensare se mărește numărul dublelor legături conjugate, ceea ce are ca efect o deplasare a bandei de absorbție de la 440 la 589 mμ.

S-a stabilit timpul după care coloratia ajunge la maximum de intensitate și poziția maximului de absorbție a soluției colorate, care este la 589 mμ.

Pe baza a numeroase încercări pe substanțe pure s-a stabilit următorul procedeu: după efectuarea reacției cu piridină, așa cum indică B u r s c h f i e l d [2], se adaugă 2 ml acid acetic glacial și 2 ml acid barbituric în soluție apoasă 0,5%, apoi se completează volumul la 10 ml cu metanol. După o oră și jumătate de la adăugarea acidului barbituric se face citirea la colorimetru sau spectrofotometru. Pentru etalonare s-a lucrat cu o soluție de 10 μg/ml de simazină sau atrazină pură în metanol, într-un domeniu de concentrație cuprins între 0 și 20 μg. S-au utilizat un spectrofotometru VSU-l Jena și o cuvă de 3 cm și lungimea de undă de 589 mμ, obținîndu-se o extincție între 0,050 și 1,000 pentru atrazină și între 0,060 și 1,3 pentru simazină.

Determinarea simazinei și atrazinei în probele de sol

Pentru extracția acestor substanțe din sol se recomandă în general cloroformul singur sau în amestec cu amoniac, fie prin extracție în aparat Soxhlet, fie prin agitare, acest solvent considerîndu-se satisfăcător pentru ambele substanțe [1].

Din încercările efectuate de autori, s-a constatat că simazina nu se extrage în aceeași măsură în cloroform singur sau în cloroform cu amoniac. Un randament mai mare se obține atunci cînd ea se extrage cu cloroform în aparat Soxhlet, timp de minimum 4 ore. În ceea ce privește atrazina, aceasta se comportă invers; un randament mai mare se obține cînd se extrage cu cloroform plus amoniac prin agitare timp de 30 min, așa cum recomandă și A n t o i n e [1], dar el consideră că și simazina dă același randament, lucru care nu s-a constatat. Solubilitatea diferită a celor două substanțe în cloroform confirmă cele constatate.

Pe baza acestor încercări, se preconizează următorul procedeu de extracție:

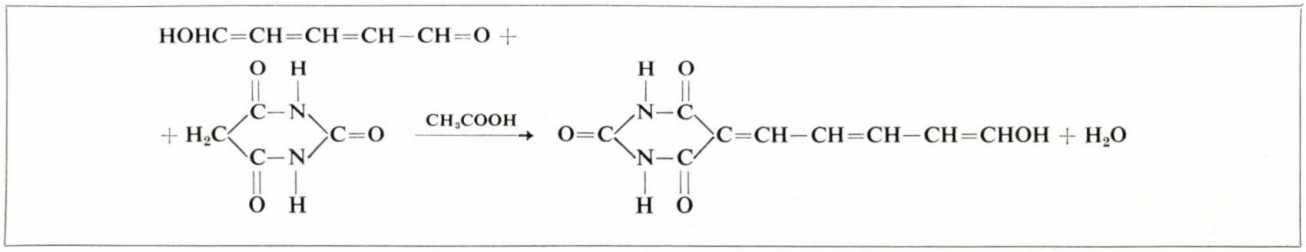
S i m a z i n a: 100 g sol, uscat în prealabil la 105°C, mojarat fin, se amestecă cu 25 g sulfat de sodiu, se pune la extras în aparat Soxhlet minimum 4 ore. După extracție, se îndepărtează complet solventul.

A t r a z i n a: 100 g sol, uscat la 105°C, mojarat fin, se trece într-un balon de 500 ml, se adaugă 200 ml cloroform și 10 ml amoniac. Se agită o jumătate de oră, se decantează printr-un filtru Büchner și se spală încă de două ori cu porțiuni de 100 ml cloroform, separînd de fiecare dată solventul prin filtrare. Soluția obținută se ține pe sulfat de sodiu anhidru și apoi prin decantare se trece în alt balon și se îndepărtează complet solventul.

În ambele cazuri, paralel cu probele se supun acelorași operații și probe-martor.

Extrasul obținut, după cum s-a menționat, a fost reluat cu 2—3 ml metanol și trecut prin filtrare în eprubete gradate. În continuare se efectuează reacția cu piridină și apoi se adaugă acidul barbituric și se lucrează așa cum s-a arătat la determinările pe substanță pură.

Lucrînd după procedeul respectiv, cu probe de adaos de substanță cunoscută, s-a obținut în cazul nostru o recuperare care nu a depășit însă 70% din substanța adăugată.



Schema 1.

Rezultate şi discuţii

Au fost analizate în modul descris 80 de probe de sol cu simazină şi atrazină. Cantităţile determinate de autori au variat între 0 şi 170 μg simazină şi 0 şi 48 μg atrazină.

Recuperarea substanţei numai în proporţie de 70% se poate datora absorbţiei substanţelor pe solul respectiv, pierderilor inevitabile în timpul operaţiilor de extracţie, precum şi erorilor proprii determinărilor la scara micro. Eroarea relativă a metodei este de 30%, comparabilă cu a metodelor de determinare micro.

În comparaţie cu metoda colorimetrică, cu piridină, aceasta prezintă avantajul că se poate aplica direct la extrasul obţinut, nemaifiind necesare operaţiile de purificare. Opalescenţa, care apare în momentul adăugării reactivilor, este mult diminuată prin folosirea alcoolului metilic în locul apei pentru diluarea soluţiei finale.

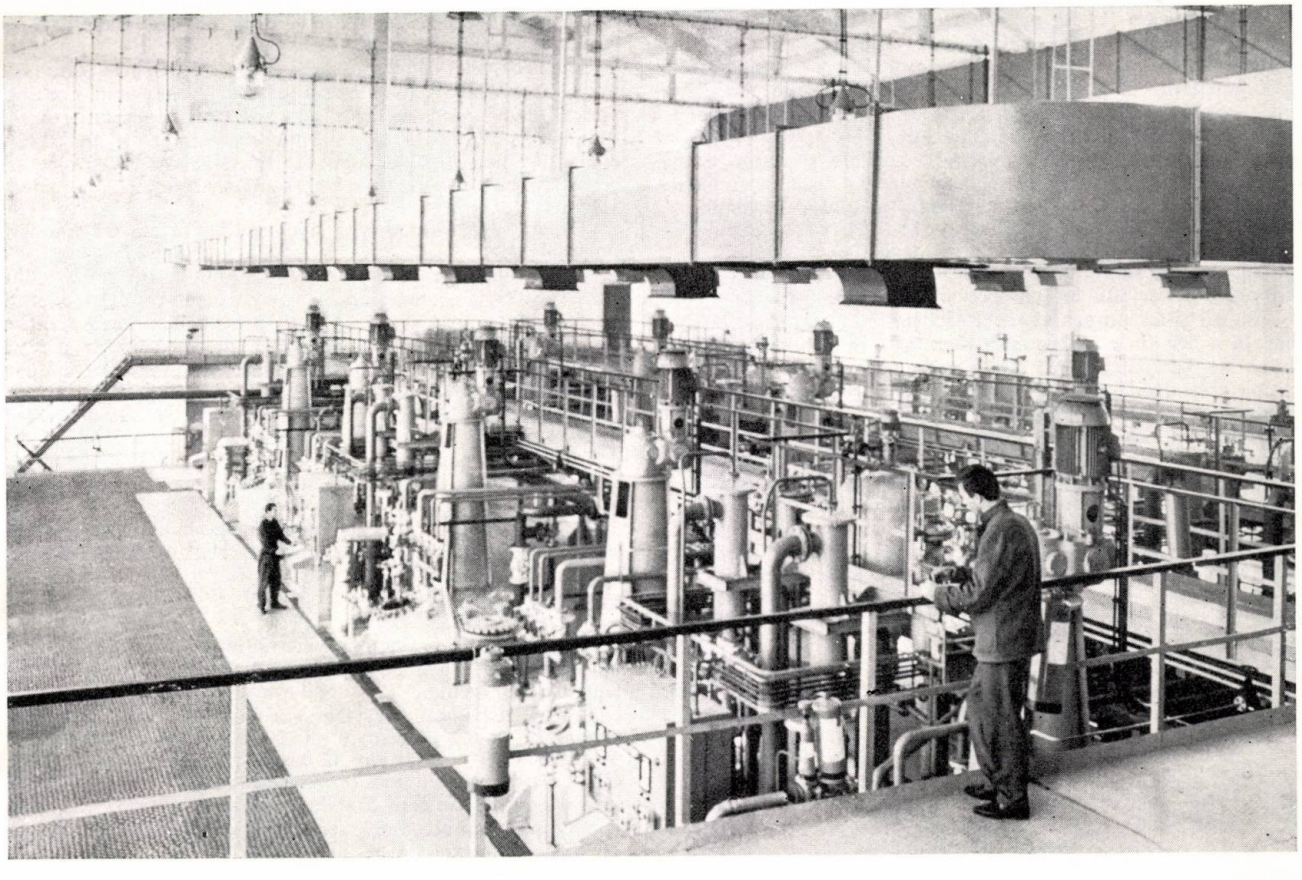
Concluzii

Noua variantă a metodei colorimetrice pentru microdeterminarea cloralchilamino-*s*-triazinelor prezintă avantajul că se poate aplica direct la extrasele din sol, fără a mai fi necesară vreo operaţie de purificare prealabilă, scurtînd astfel timpul de lucru. Coloraţia obţinută este foarte stabilă în timp.

Referitor la extracţia triazinelor din sol s-au precizat condiţiile în care cele două substanţe se extrag cu randament maxim.

Bibliografie

1. Antoine, M. J. R. Determination of small quantities of atrazine and simazine in corn by paper chromatography. În: J. AOAC, **45**, nr. 3, mart. 1962, p. 679–682.
2. Burschfield, H. P. şi Schuldt, P. H. Pyridine-alkali reactions in the analysis of pesticides containing active halogen atoms. În: J. Agric. Food. Chem., **6**, nr. 2, febr. 1958, p. 156.
3. Gysin, H. şi Knüsli, E. Advances in pest control research, **III**, edited by Metcalf R. L., Interscience Publisher Ind., New York, 1960.
4. Meyer, R. şi Delley, R. Analytical lab. J. R. Geigy, S. A. Basel – Switzerland, unpublished work (cited in [3]).
5. Meyer, R., Stammbach, K. şi Szekely, G. G. Analytical lab. J. R. Geigy, S.A. Basel Switzerland, unpublished work (cited in [3]).



Un aspect de la secţia de fabricare a policlorurii de vinil suspensie la Combinatul chimic — Borzeşti.

DECONTAMINAREA APELOR CONȚINÎND ^{90}Sr ȘI ^{90}Y CU GIPS ȘI BENTONITE

V. Galea, E. T. Bîrsan și Ildiko Uray

Decontaminarea poluărilor radioactive poate fi considerată problemă importantă de sănătate publică; dintre aspectele variate ale contaminărilor se acordă o atenție deosebită apelor de suprafață. Acestea, la rîndul lor, pot genera contaminări în special în sectorul alimentar — produse vegetale și animale. De aceea, ca o măsură profilactică eficientă, decontaminarea apelor poluate constituie o preocupare de bază în investigațiile noastre.

Pînă în prezent au fost descrise mai multe metode chimice de decontaminare [1—3], majoritatea lor referindu-se la înlăturarea izotopului ^{90}Sr — singur sau împreună cu ^{90}Y —, avînd în vedere atît metabolismul osteotrop, cît și timpul mare de înjumătățire biologică a acestuia. Dintre aceste metode unele pot fi incluse în metodele clasice de epurare a apelor reziduale neradioactive, efectuate de către uzine de apă [4—6], iar altele cuprind cercetări noi prin coagulare și dedurizare cu fosfați [7], decontaminare și dedurizare cu rășini schimbătoare de ioni [8—12], sau decontaminare cu ajutorul schimbătorilor de ioni naturali anorganici [13—27], ca vermiculit, chinoptilolit, calcită, gipsit, diferite argile și bentonite. În ultimii ani cercetările sînt îndreptate spre aceste materiale, din cauza eficacității lor chimice și economice.

Autorii și-au propus să cerceteze posibilitatea înlăturării din ape a ^{90}Sr (în echilibru cu ^{90}Y) cu gips brut și cu diferite forme de bentonită comercială, această lucrare constituind completarea unei lucrări anterioare [28] asupra posibilităților de decontaminare prin mijloace biologice.

Materialul experimental a fost format dintr-o soluție de bază de $^{90}Sr(NO_3)_2$ în apă distilată, cu o activitate de aproximativ 2.10^3 pC; gips brut, întrebuințat în construcții; superfosfat comercial, întrebuințat în agricultură; bentonită-sodiu, brută; bentonită-sodiu «A», purificată *; bentonită-sodiu «B», purificată; bentonită «formă H», activată [29] prin spălare cu HCl concentrat, uscare la 105°C și calcinare la 450°C.

Măsurătorile s-au efectuat cu un numărător Vakutronik, prevăzut cu un contor G—M VA—Z 310, cu grosimea ferestrei de 2 mg/cm².

* Toate bentonitele provin de la exploatarea de pe Valea Chioarului. Varianta «A» are următoarea compoziție procentuală:

SiO_2	72,54
Al_2O_3	14,46
Fe_2O_3	1,52
MgO	2,34
CaO	1,07
Na_2O+K_2O	2,25+0,78
Pierderi la calcinare	4,84

Diferența dintre variantele «A» și «B» constă în faptul că provin de la două exploatări vecine.

Metoda experimentală

În toate cazurile peste agentul decontaminant s-au adăugat 10 ml soluție de $^{90}Sr(NO_3)_2$, în echilibru cu ^{90}Y. Soluțiile s-au făcut cu apă distilată. S-a agitat pînă la obținerea suspensiei — la bentonite —, sau pentru a împiedica prinderea în masă a decontaminantului — la gips. Apoi s-a lăsat 24 de ore în repaus, după care s-a filtrat — cazul probelor cu gips —, sau s-a centrifugat, după o prealabilă adăugare a unei cantități foarte mici de gips, pentru a flocula dispersia coloidală — cazul probelor cu bentonită.

Din lichidele supranatante s-a luat cota-parte care s-a evaporat pe ținte. Activitatea s-a măsurat întotdeauna imediat, iar calcularea randamentelor s-a raportat la soluții-martor — obținute în același fel, fără agenți decontaminanți — și făcînd corelațiile necesare de autoabsorbție. Pentru determinarea activității care se datorește ^{90}Y, s-au întrebuințat filtre adecvate de aluminiu.

Experiențele s-au repetat și cu soluții făcute cu apă din Someșul Mic.

Într-o altă serie de experiențe cu gips și bentonită-sodiu «B», imediat înaintea filtrării s-au adăugat cantități diferite de NaF (între 0,03 și 0,05 g), atît pentru înlăturarea $CaSO_4$, dizolvat, cît și pentru completarea precipitării ^{90}Sr și ^{90}Y.

Randamentele decontaminărilor s-au determinat în funcție de:

— cantitatea de agent decontaminant adăugat;

— prezența sărurilor și proporția în care ele se găsesc în mod normal într-o apă de suprafață;

— *p*H-ul soluțiilor;

— proporțiile diferite ale unui amestec de doi decontaminanți.

Se menționează că decontaminarea s-a realizat prin amestecare; trecerea peste coloane constituie obiectul unui alt studiu.

Rezultate și discuții

Randamentele decontaminărilor obținute în funcție de cantitatea de agent decontaminant, la soluțiile făcute cu apă distilată, sînt reprezentate în figura 1. În aceste randamente a fost inclusă și activitatea ^{90}Y. Din aceste curbe reiese că pentru proporțiile de 0,2 g agent/10 ml (20 000 p.p.m.) s-au obținut valori de ~ 80% cu bentonită brută, bentonită-sodiu «A» și gips, ceea ce reprezintă valori satisfăcătoare. Valorile obținute sînt superioare, sau comparabile cu ale altor autori [19, 23, 26].

Desigur, supranatantele conțin o cantitate de substanțe solubile sau $CaSO_4$, în cazul gipsului. În acest caz o dedurizare se poate face simplu prin adăugare de Na_2CO_3. Astfel se poate coprecipita și restul de ^{90}Sr, randamentul decontami-

DECONTAMINAREA APELOR CONȚINÎND ^{90}Sr ȘI ^{90}Y CU GIPS ȘI BENTONITE

V. Galea, E. T. Bîrsan și Ildiko Uray

Decontaminarea poluărilor radioactive poate fi considerată problemă importantă de sănătate publică; dintre aspectele variate ale contaminărilor se acordă o atenție deosebită apelor de suprafață. Acestea, la rîndul lor, pot genera contaminări în special în sectorul alimentar — produse vegetale și animale. De aceea, ca o măsură profilactică eficientă, decontaminarea apelor poluate constituie o preocupare de bază în investigațiile noastre.

Pînă în prezent au fost descrise mai multe metode chimice de decontaminare [1—3], majoritatea lor referindu-se la înlăturarea izotopului ^{90}Sr — singur sau împreună cu ^{90}Y —, avînd în vedere atît metabolismul osteotrop, cît și timpul mare de înjumătățire biologică a acestuia. Dintre aceste metode unele pot fi incluse în metodele clasice de epurare a apelor reziduale neradioactive, efectuate de către uzine de apă [4—6], iar altele cuprind cercetări noi prin coagulare și dedurizare cu fosfați [7], decontaminare și dedurizare cu rășini schimbătoare de ioni [8—12], sau decontaminare cu ajutorul schimbătorilor de ioni naturali anorganici [13—27], ca vermiculit, chinoptilolit, calcită, gipsit, diferite argile și bentonite. În ultimii ani cercetările sînt îndreptate spre aceste materiale, din cauza eficacității lor chimice și economice.

Autorii și-au propus să cerceteze posibilitatea înlăturării din ape a ^{90}Sr (în echilibru cu ^{90}Y) cu gips brut și cu diferite forme de bentonită comercială, această lucrare constituind completarea unei lucrări anterioare [28] asupra posibilităților de decontaminare prin mijloace biologice.

Materialul experimental a fost format dintr-o soluție de bază de $^{90}Sr(NO_3)_2$ în apă distilată, cu o activitate de aproximativ 2.10^3 pC; gips brut, întrebuințat în construcții; superfosfat comercial, întrebuințat în agricultură; bentonită-sodiu, brută; bentonită-sodiu «A», purificată *; bentonită-sodiu «B», purificată; bentonită «formă H», activată [29] prin spălare cu HCl concentrat, uscare la 105°C și calcinare la 450°C.

Măsurătorile s-au efectuat cu un numărător Vakutronik, prevăzut cu un contor G—M VA—Z 310, cu grosimea ferestrei de 2 mg/cm².

* Toate bentonitele provin de la exploatarea de pe Valea Chioarului. Varianta «A» are următoarea compoziție procentuală:

SiO_2	72,54
Al_2O_3	14,46
Fe_2O_3	1,52
MgO	2,34
CaO	1,07
Na_2O+K_2O	2,25+0,78
Pierderi la calcinare	4,84

Diferența dintre variantele «A» și «B» constă în faptul că provin de la două exploatări vecine.

Metoda experimentală

În toate cazurile peste agentul decontaminant s-au adăugat 10 ml soluție de $^{90}Sr(NO_3)_2$, în echilibru cu ^{90}Y. Soluțiile s-au făcut cu apă distilată. S-a agitat pînă la obținerea suspensiei — la bentonite —, sau pentru a împiedica prinderea în masă a decontaminantului — la gips. Apoi s-a lăsat 24 de ore în repaus, după care s-a filtrat — cazul probelor cu gips —, sau s-a centrifugat, după o prealabilă adăugare a unei cantități foarte mici de gips, pentru a flocula dispersia coloidală — cazul probelor cu bentonită.

Din lichidele supranatante s-a luat cota-parte care s-a evaporat pe ținte. Activitatea s-a măsurat întotdeauna imediat, iar calcularea randamentelor s-a raportat la soluții-martor — obținute în același fel, fără agenți decontaminanți — și făcînd corelațiile necesare de autoabsorbție. Pentru determinarea activității care se datorește ^{90}Y, s-au întrebuințat filtre adecvate de aluminiu.

Experiențele s-au repetat și cu soluții făcute cu apă din Someșul Mic.

Într-o altă serie de experiențe cu gips și bentonită-sodiu «B», imediat înaintea filtrării s-au adăugat cantități diferite de NaF (între 0,03 și 0,05 g), atît pentru înlăturarea $CaSO_4$, dizolvat, cît și pentru completarea precipitării ^{90}Sr și ^{90}Y.

Randamentele decontaminărilor s-au determinat în funcție de:

— cantitatea de agent decontaminant adăugat;

— prezența sărurilor și proporția în care ele se găsesc în mod normal într-o apă de suprafață;

— *p*H-ul soluțiilor;

— proporțiile diferite ale unui amestec de doi decontaminanți.

Se menționează că decontaminarea s-a realizat prin amestecare; trecerea peste coloane constituie obiectul unui alt studiu.

Rezultate și discuții

Randamentele decontaminărilor obținute în funcție de cantitatea de agent decontaminant, la soluțiile făcute cu apă distilată, sînt reprezentate în figura 1. În aceste randamente a fost inclusă și activitatea ^{90}Y. Din aceste curbe reiese că pentru proporțiile de 0,2 g agent/10 ml (20 000 p.p.m.) s-au obținut valori de ~ 80% cu bentonită brută, bentonită-sodiu «A» și gips, ceea ce reprezintă valori satisfăcătoare. Valorile obținute sînt superioare, sau comparabile cu ale altor autori [19, 23, 26].

Desigur, supranatantele conțin o cantitate de substanțe solubile sau $CaSO_4$, în cazul gipsului. În acest caz o dedurizare se poate face simplu prin adăugare de Na_2CO_3. Astfel se poate coprecipita și restul de ^{90}Sr, randamentul decontami-

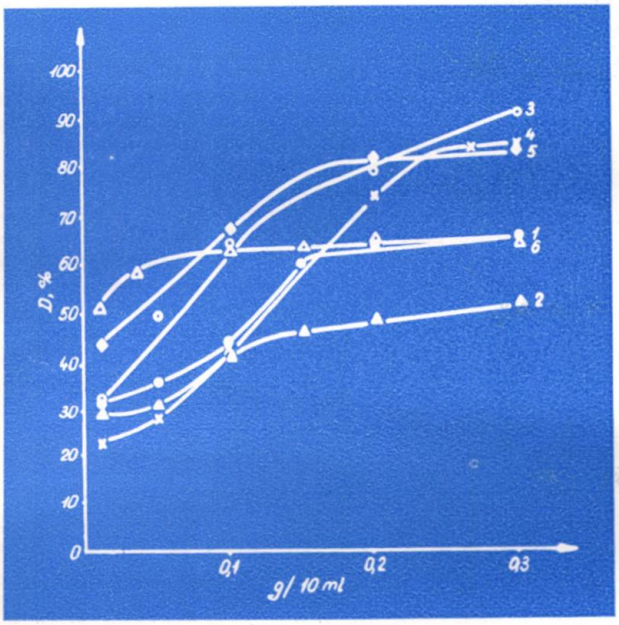


Fig. 1. Randamentele decontaminărilor ($D\%$) ale soluţiilor cu apă distilată, în funcţie de cantitatea de decontaminant adăugată:
1 — bentonită H; *2* — bentonită-sodiu «B»; *3* — bentonită-sodiu «A»; *4* — gips; *5* — bentonită-sodiu brută; *6* — superfosfat.

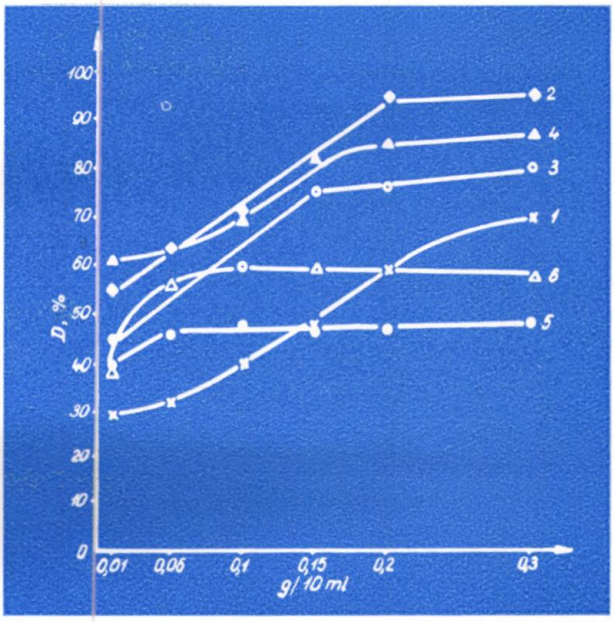


Fig. 3. Randamentele decontaminărilor ($D\%$) ale soluţiilor cu apă din Someşul Mic, în funcţie de cantitatea de agent decontaminant adăugată:
1 — gips; *2* — bentonită brută; *3* — bentonită-sodiu «A»; *4* — bentonită-sodiu «B»; *5* — bentonită H; *6* — superfosfat.

nării ridicîndu-se la 99%. Înlăturarea calciului se mai poate face şi cu NaF, cu care se coprecipită CaF_2, $^{90}SrF_2$ şi $^{90}YF_3$. În figura 2 se prezintă influenţa unor cantităţi de NaF asupra randamentelor decontaminărilor în două cazuri cercetate cu gips şi bentonită-sodiu «B». Prin acest tratament randamentul se îmbunătăţeşte mult, el putînd constitui nu numai o operaţie de dedurizare, ci, totodată, una de fluorurare.

Măsurînd în probele noastre activitatea datorită ^{90}Y — cu ajutorul filtrelor de aluminiu — s-a constatat că ea este sub 5% din activitatea iniţială. Atît la adăugarea ulterioară de Na_2CO_3, cît şi după tratare cu NaF, ^{90}Y este înlăturat practic complet din soluţii.

Pentru a ne apropia cît mai mult de condiţiile reale, s-au făcut o serie de experienţe în care s-a utilizat ca solvent apă din Someşul Mic. În acest fel se poate deduce influenţa săruri-

lor din această apă asupra randamentelor. Din rezultatele reprezentate în figura 3 reies modificări ale randamentelor, dintre care relevăm substanţiale îmbunătăţiri la bentonita brută şi bentonita în forma sodiu «B»:

bentonita — H	$\Delta_R = -15-17\%$;
gips	$\Delta_R = -14-16\%$;
bentonita-sodiu «B»	$\Delta_R = +12-14\%$;
bentonita-sodiu «A»	$\Delta_R = +11\%$;
bentonita brută	$\Delta_R = +12\%$;
superfosfat	$\Delta_R = +5\%$.

Într-o altă serie de experienţe s-a încercat îmbunătăţirea randamentului întrebuinţînd un amestec de doi agenţi decontaminanţi, luaţi în proporţii diferite unul faţă de altul. S-a

Fig. 2. Efectul adăugării de NaF asupra randamentului ($D\%$) la 0,2 g/10 ml gips şi 0,2 g/10 ml bentonită-sodiu «B»:
1 — la 0,2 g gips: *2* — la 0,2 g bentonită-sodiu «B».

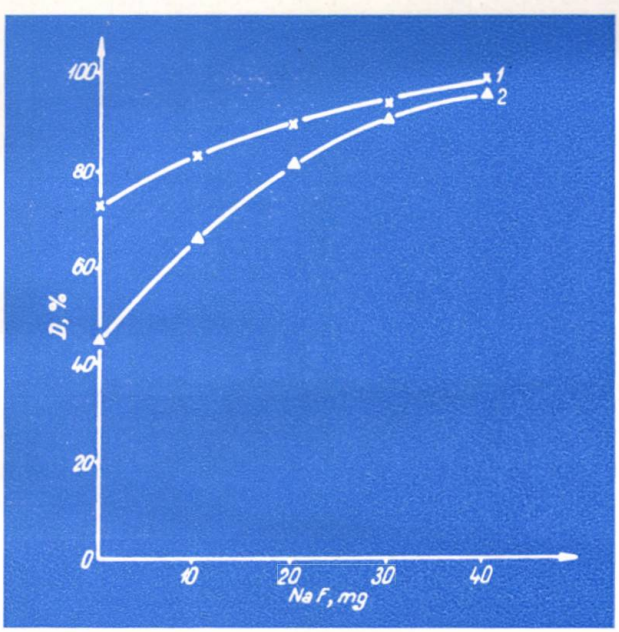
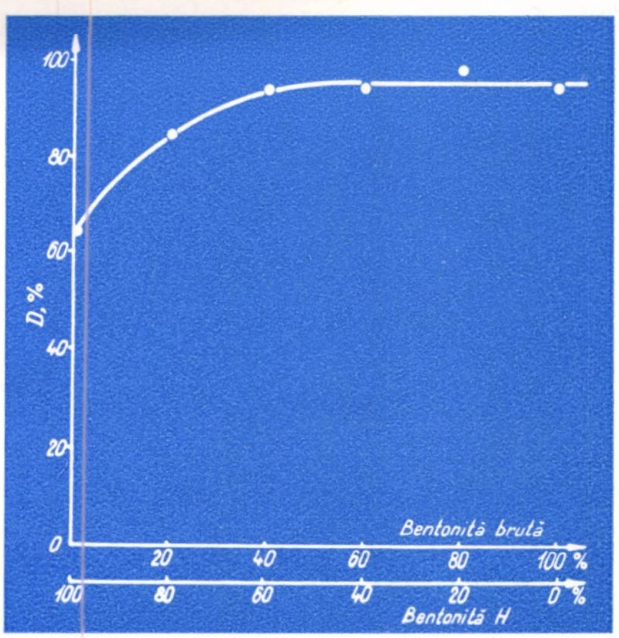


Fig. 4. Randamentele decontaminărilor ($D\%$) în funcţie de compoziţia % (gr./gr.) a unui amestec de doi agenţi decontaminanţi, bentonită brută — bentonită-H, în greutate totală de 0,2 g/10 ml.



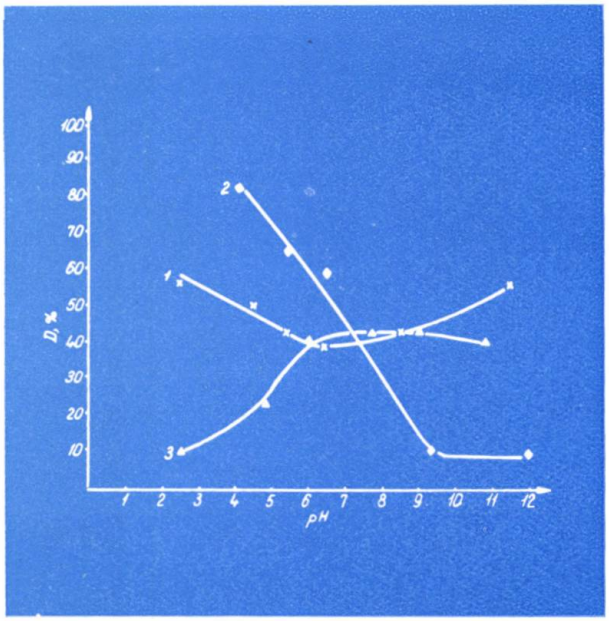


Fig. 5. Efectul *p*H-ului asupra decontaminării (D%) în soluţii cu apă distilată:
1 — gips; *2* — bentonită-sodiu brută; *3* — bentonită-sodiu « B ».

ales cuplul bentonită brută — bentonită-H pe baza faptului că bentonita brută a dat randamente bune în experienţele anterioare, iar cuplarea s-a făcut cu bentonita-H din considerente teoretice, pentru a obţine un amestec de schimbători de ioni în forme diferite. Într-adevăr, în acest mod, rezultatele randamentelor se îmbunătăţesc, după cum reiese din figura 4.

Toate experienţele anterioare s-au efectuat la un *p*H care depinde de natura agentului decontaminant (în general la un *p*H = 5,0—8,0). Pentru a vedea măsura în care influenţează *p*H-ul soluţiei randamentul decontaminării, s-au ales trei agenţi (gips, bentonită brută, bentonită-sodiu « B », în cantităţi de cîte 0,1 g/10 ml), în ale căror soluţii s-a adăugat HCl sau NaOH, pentru a obţine diferite *p*H-uri. Din figura 5 se poate deduce că pentru bentonita brută se obţine o mare scădere a randamentului la ridicarea *p*H-ului.

În concluzie, dacă comparăm rezultatele noastre cu cele obţinute de autorii citaţi (cu alte metode sau metode asemănătoare) se relevă faptul că, în unele cazuri, s-au obţinut randamente mai bune. Acest fapt şi preţul de cost scăzut al acestor agenţi decontaminanţi — criteriu care, pentru noi, a stat pe primul plan — justifică preferinţa în alegerea acestor materiale.

Concluzii

Cercetînd posibilitatea decontaminării apelor faţă de ^{90}Sr şi ^{90}Y s-a constatat:

1. Gipsul tehnic constituie un bun agent decontaminant faţă de ^{90}Sr şi ^{90}Y. Avantajele gipsului se concretizează şi mai mult dacă se ţine seamă de preţul de cost al acestuia.

2. Dacă după tratare cu gips apa se supune fluorurării, randamentul decontaminării creşte mult.

3. Printre diferitele forme de bentonite se relevă cu randamente foarte bune bentonita brută, bentonita-sodiu « A » şi bentonita-sodiu « B ». O îmbunătăţire a randamentului se poate obţine dacă se lucrează simultan cu două forme de bentonită.

Catedra de toxicologie
Institutul de medicină şi farmacie, Cluj
şi
Laboratorul de igiena radiaţiilor
Institutul de igienă şi protecţia muncii, Cluj

Bibliografie

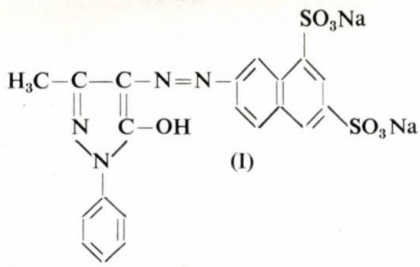
1. *** Organization for Economic Cooperation and Development — Decontamination of Radioactive Water, Paris, 1961.
2. Robinson, B. P. Ion Exchange Minerals and Disposal of radioactive Vastes — A Survey of Literature, U.S. Geol. Surv., Water Supply Paper, 1962.
3. Morton, J. R. şi Straub, C. P. În: J.A.W.W.A., **48**, 1958, p. 545.
4. Eden, G. E., Elkins, G. J. J şi Truesdale, G. A. În: Atomics, **5**, 1954, p. 133.
5. Gemmel, L. În: Nucleonics, **10**, 1952, p. 40.
6. Alexander, G. V. În: J.A.W.W.A., **46**, 1954, p. 643.
7. Frost, C. R. În: J.A.W.W.A., **55**, 1963, p. 581.
8. Brooksbank, R. E., Browder, F. N., Holcomb, R. R. şi Whitson, W. R. În: USAEC Report ORNL — 3349 (pt. II), 1963.
9. Holcomb, R. R. În: USAEC Report ORNL — 3322, 1963.
10. Goldman, M., Anderson, R. P., Edgerley, Jr. E. şi Ray, A. D. În: Health Phys., **9**, 1963, p. 847.
11. Higgins, I. R., Philippi, C. G. În: USAEC Report ORO — 603, 1963.
12. Higgins, I. R., Philippi, C. G. şi Jones, J. D. În: USAEC Report ORO — 604, 1963.
13. Straub, C. P. În: Nucleonics, **10**, 1952, p. 41.
14. Lacy, W. J. În: Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 1 061.
15. Lacy, W. J., şi De Laguna, W. În: Ind. Eng. Chem., **50**, 1958, p. 1 193.
16. Frysinger, G. R. şi Thomas, H. O. În: J. phys. Chem., **23**, 1955, p. 2 322.
17. Frysinger, G. R. şi Thomas, H. O. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 224.
18. Seedhouse, K. G. În: Nuc. Eng., **2**, 1957, p. 413.
19. Cerrai, E., Scaroni, A. şi Triulzi, C. În: Energia Nucl. (Milano), **7**, 1960, p. 253.
20. Iacobs, D. G. În: Health Phys., **4**, 1960, p. 157.
21. Sachse, G. şi Leignitz, E. În: Kernenergie, **4**, 1961, p. 697.
22. Sachse, G. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 554.
23. Cowser, K. E. şi Tamura, T. În: Health Phys., **9**, 1963, p. 687.
24. Tamura, T. şi Struxness, E. G. În: Health Phys., **9**, 1963, p. 697.
25. Ames, Jr. L. L. şi alţii. În: USAEC Report TID — 7644, 1963.
26. Blanco, R. E. şi Struxness, E. G. În: USAEC Report ORNL — TM — 376, 1963.
27. Mathers, W. G. şi Watson, L. C. AECL — 1521, 1962.
28. Galea, V., Bîrsan, E. T. şi Pavel, T. În: Igiena, sub tipar.
29. Székacs, I. În: Magy. Kem. Foly., **65**, 1959, p. 218.

SCURTE COMUNICARI

Gr. Popa, D. Cruceru, Gh. Baiulescu şi C. Greff: **Determinarea amperometrică a Zr (IV) cu un nou derivat azopirazolonic**

Pentru determinarea amperometrică a Zr(IV) se cunosc metodele cu: acid *m*-nitrofenilarsenic [1], cupferon [2], fluorură de sodiu [3], α-nitrozo-β-naftol [4], complexon [5], tartrazină [6], flavazină L [7], ferocianură de potasiu [8], telurit de potasiu [9], *N*-benzoilfenilhidroxilamină [10] etc.

oxo-1-fenil-2-pirazolin-4-ilazo-2′-(6′,8′-naftalen disulfonic) (I):



(I)

Tabela 1

Nr. deter.	Sol. $Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, ml	Zr prezent în probă, mg	Zr găsit, mg	Diferenţă, mg	Diferenţă, %
1	0,1	$0,20^2$	$0,19^5$	$-0,00^7$	−3,46
2	0,2	$0,40^4$	$0,39^0$	$-0,01^4$	−3,46
3	0,25	$0,50^5$	$0,49^0$	$-0,01^5$	−2,97
4	0,25	$0,50^5$	$0,49^6$	$-0,00^9$	−1,78
5	0,50	$1,01^0$	$0,99^0$	$-0,02^0$	−1,98
6	0,50	$1,01^0$	$1,02^7$	$+0,01^7$	+1,68
7	1,00	$2,02^0$	$2,00^3$	$-0,01^7$	−0,84
8	1,00	$2,02^0$	$2,04^7$	$+0,02^7$	+1,34
9	1,00	$2,02^0$	$2,03^8$	$+0,01^8$	+0,89
10	1,50	$3,03^0$	$3,03^0$	—	—
11	1,50	$3,03^0$	$3,04^7$	$+0,01^7$	+0,56
12	2,00	$4,04^0$	$4,04^0$	—	—

Ţinînd seamă de rezultatele obţinute la determinarea amperometrică a zirconului cu unii coloranţi azopirazolonici [6, 7], care sînt reactivi foarte selectivi pentru acest element, în lucrarea de faţă se utilizează un nou colorant azopirazolonic, şi anume sarea disodică a acidului 3-metil-5-

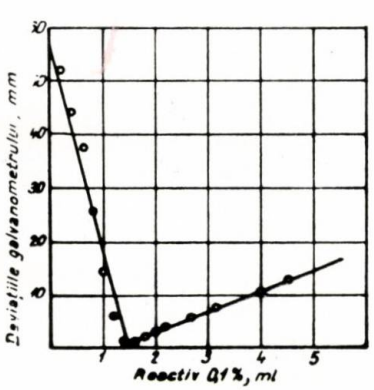


Fig. 1. Diagrama titrării a 0,25 ml soluţie azotat de zirconil ($0,50^5$ mg Zr) cu reactivul (I).

Reactivul a mai fost utilizat pentru determinarea gravimetrică a zirconului [11], formînd un compus cu o compoziţie unitară în raportul reactiv: Zr egal 1:2 şi prezintă, de asemenea, o mare selectivitate.

Modul de lucru

Se utilizează o soluţie de reactiv 0,1% în apă. Se lucrează cu o soluţie de azotat de zirconil cu o concentraţie de 2,02 mg Zr/ml.

Determinările se efectuează cu ajutorul unui polarograf sistem Heyrovsky, tip LP 55, model 1958. Se lucrează cu un electrod de referinţă separat după Neuberger. Oxigenul se îndepărtează din soluţie cu un curent de metan.

Reactivul se adaugă la intervale de 3—4 min. Titrarea se efectuează la rece, *p*H-ul soluţiei fiind de 1,5—2, iar potenţialul de lucru de −0,9V.

Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 1, iar în figura 1 se dă un exemplu de curbă de titrare.

Din examinarea rezultatelor din tabela 1 se constată că metoda permite determinarea amperometrică a zirconului între limitele 0,2 şi 4 mg.

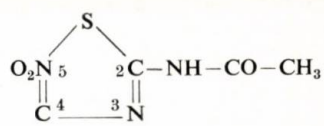
Eroarea maximă a determinărilor este de 3,50%.

1. Kolthoff, I. M. şi Johnson, R. A. În: J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 138.
2. Olson, E. C. şi Elving, P. J. În: Anal. Chem., **26**, 1954, p. 1 747.
3. Usatenko, Iu.I. şi Bekleshova, G. E. În: Ukr. Him. J., **20**, 1954, p. 690.
4. Wilson, R. F. şi Rhodes, T. În: Anal. Chem., **28**, 1956, p. 1 199.
5. Vladimirova, V. M. În: Zavodsk. laboratoriia, **22**, 1956, p. 529.
6. Popa, Gr., Negoiu, D. şi Baiulescu Gh. În: Anal. Chim. Acta, **22**, 1960, p. 200.
7. Popa, Gr., Negoiu, D., Baiulescu, Gh. şi Cruceru, D. În: Analele Univ. Bucureşti, Ser. Ştiinţ. Nat., Chim., **11** (35), 1962, p. 87.
8. Gaur, J. N. În: Z. Anal. Chem., **194**, 1963, p. 47.
9. Sharma, V. K. şi Gaur, J. N. În: J. Electroanal. Chem., **5**, 1963, p. 375.
10. Gallai, Z. A., Alimarin, I. P. şi Sheina, N. M. În: J. Anal. Him., **18**, 1963, p. 1 442.
11. Popa, Gr., Baiulescu, Gh., Greff, C. şi Moldoveanu, S. În: Anal. Chem. (sub tipar).

D. Popescu şi M. Vaeni: **Contribuţii la dozarea produsului Tricolaval drajeuri**

Produsul Tricolaval se prezintă sub formă de drajeuri cu un conţinut de 0,10 g 2-acetamido-5-nitrotiazol. Substanţa activă mai este cunoscută şi sub denumirile: Aminitrazol, Trithenon, Acinitrazol, Trichorad (Anglia), Trichoral (Italia) şi Enheptin A.[4]

Din punct de vedere chimic, este o substanţă din grupul tiazolilor cu formula: $C_5H_5N_3O_3S$



Masă moleculară 187,2

prezentîndu-se sub forma unor cristale aciculare sau plăci alungite de culoare galbenă, cu punctul de topire 264—265°C, solubilă în solvenţi organici. Substanţa are proprietăţi puternic bactericide faţă de o serie de bacterii acido-rezistente, printre care şi *trichomonas vaginalis*[4,5,6,7].

În literatura de specialitate consultată s-au găsit citate pentru 2-acetamido-5-nitrotiazol substanţă, metode de dozare polarografice (N. I. MIPC 1657/1962)[1,2,3].

Pentru forma farmaceutică s-a găsit prevăzută o metodă de dozare polarografică (N. I. MIPC 1462/1963).

Autorii au elaborat o metodă de determinare cantitativă a acestui produs, mai expeditivă şi cu rezultate reproductibile.

S-a efectuat o serie de experimentări pentru determinarea cantitativă a acestui produs în mediu neapos, pe baza caracterului acid al 2-acetamido-5-nitrotiazolului în soluţie.

S-au încercat diferiţi solvenţi, ca: metanol, etanol anhidru, acetonă şi dimetilformamidă. Totodată, s-a experimentat şi o serie de indicatori, ca: verde de malachit, nylblau, albastru de timol, pentru stabilirea celui mai adecvat indicator în con-

Tabela 1

GREUTATEA MEDIE 0,4535 g

Nr. crt.	Cantitatea găsită, g/drajeu	Eroarea față de medie	Calculul statistic
1	0,0973	−0,0029	$M = 0,1002$
2	0,0993	−0,0009	$S_M = \pm 0,000873$
3	0,0981	−0,0021	$S = \pm 0,00231$
4	0,0998	−0,0004	$\alpha = 0,95$
5	0,1011	+0,0009	$t_\alpha = 2,45$
6	0,1012	+0,0010	$A = 0,1002 \pm 0,00214$
7	0,1043	+0,0041	

diţiile specifice experimentărilor, care s-au efectuat mai întîi pe substanţă, iar apoi, în urma rezultatelor obţinute, pe drajeurile Tricolaval.

În urma studiului şi experimentărilor efectuate, s-a elaborat o metodă de dozare volumetrică în mediu neapos. Dozarea se efectuează în mediu de dimetilformamidă, folosind ca soluţie titrantă metoxidul de sodiu 0,1 n, iar ca indicator albastru de timol.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt: metoxilat de sodiu soluţie 0,1 *n*; dimetilformamidă *(R)*; albastru de timol soluţie 0,20% în etanol anhidru.

Tehnica de lucru

Se stabileşte greutatea medie a unui drajeu după îndepărtarea prealabilă a colorantului, pe cît posibil, a stratului dragefiant. Se cîntăreşte la balanţa analitică aproximativ 0,80 g pulbere de drageuri corespunzător la 0,20 g 2-acetamido-5-nitrotiazol. Se adaugă 30 ml dimetilformamidă, se agită 5—6 min şi se titrează cu metoxilat de sodiu 0,1 n în prezenţa indicatorului (5—10 picături), de la galben-portocaliu la verde.

1 ml metoxilat de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,01872 g $C_5H_5N_3O_3S$.

În condiţiile stabilite, excipienţii conţinuţi de comprimatele drajefiate nu deranjează titrarea. Rezultatele obţinute sînt reproductibile, după cum se vede din tabela 1, erorile încadrîndu-se între minimum 3 şi maximum 4%.

Discuţii

Rezultatele obţinute prin metoda elaborată au fost verificate prin dozări polarografice efectuate în paralel. S-a constatat că prin metoda arătată se obţin erori mai mici, metoda fiind totodată mai puţin laborioasă şi fără a necesita aparatură specială.

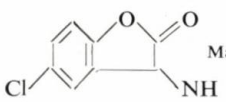
Pentru alegerea celui mai adecvat indicator, s-au efectuat titrări potenţiometrice în prezenţa indicatorilor experimentaţi, folosind un *p*H-electrometru Orion cu electrod de platină şi electrod de calomel. S-a constatat că pentru albastrul de timol există o concordanţă în ceea ce priveşte saltul de potenţial şi virajul indicatorului, ambele fiind în concordanţă cu punctul de echivalenţă.

1. Danek, A. şi Eckstein, M. În: Acta Polon, Farm., **16**, 1958, p. 13—20.
2. Marciszewski, K. H. În: Disertationes Pharm., **11**, 1959, p. 171—175.
3. Tirouflet, J. şi Laviron, E. În: Compt., rend., **224**, 1957, p. 2 063—2 066.
4. *** Index Merck, ed. XVII, p. 5.
5. Yamamoto. În: J. Farm. Soc. Japan, **72**, 1952, p. 1 017—1 020.
6. Cavier, R., Savel, J. şi Rucart, G. În: Therapie, **13**, 1958, p. 502—507.
7. Michaelis, R. M. şi Strube, R. E. În: Mich. J. Farm. and Farmacol., **13**, 1961, p. 601—610.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice

H. Beral, V. Gamentzy şi I. Bucur: **Dozarea 5-cloro-benzoxazolinonei din comprimatele de Paraflex**

Produsul Paraflex este un derivat de sinteză introdus în terapeutică în anul 1958[1] ca myotonolitic[2], cu acţiune selectivă asupra rigidităţii musculare. Se administrează sub formă de comprimate de 250 mg. Mai apare sub denumirea de Clorzoxazon, Zoxin (Midy), Flexin (Mc Neil)[3], Neoflex, Deflexol, Solazin[4]. Structura chimică[5] a acestui produs este: $C_7H_4ClNO_2$



Masă moleculară = 169,6

5-Cloro-benzoxazolinona se prezintă ca o pulbere albă cristalină, cu p.t.=191°C, greu solubilă în apă (30 mg la 100 ml), puţin solubilă în metanol şi acetonă la rece, mai solubilă la cald, solubilă în acizi şi baze diluate, prin încălzire.

În literatura de specialitate s-au găsit foarte puţine date cu privire la dozarea produsului; se citează numai dozarea spectrofotometrică la lungimea de undă de 282 mμ în soluţia 2 mg la 100 ml metanol.

Cercetările autorilor au avut drept scop stabilirea unei metode volumetrice, care să poată fi efectuată în orice laborator de control.

Ţinînd seama de formula de structură, s-au făcut experimentări pentru bromurarea produsului, obţinînd un derivat bromurat cu p.t.=260°C, cu descompunere. Acest derivat a fost analizat şi s-a constatat că este un derivat monobromurat.

Experimentările efectuate au arătat că reacţia de bromurare în anumite condiţii se petrece cantitativ. Acest fapt a determinat continuarea studiului pentru stabilirea condiţiilor de determinare cantitativă a produsului prin metoda bromometrică, reuşind astfel punerea la punct a unei metode de dozare, care a fost apoi aplicată direct pe pulberea de comprimate, cu rezultate bune.

Principiul metodei

Constă în bromurarea 5-cloro-benzoxazolinonei cu soluţie în exces de bromat şi bromură, în mediu acid şi dozarea excesului de brom cu soluţie de tiosulfat de sodiu, după o prealabilă adăugare de iodură de potasiu.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt: acid sulfuric 10%; bromură de potasiu; soluţie bromat de potasiu 0,1 *n*; soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*; iodură de potasiu.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g/comprimat	Eroare pe comprimat	Eroare la %
1	0,0955	0,2495	− 0,0016	− 0,64
2	0,1071	0,2516	+ 0,0005	+ 0,20
3	0,1001	0,2492	− 0,0019	− 0,76
4	0,1023	0,2518	+ 0,0007	+ 0,28
5	0,1019	0,2508	− 0,0003	− 0,12
6	0,1025	0,2518	+ 0,0007	+ 0,28
7	0,1003	0,2503	− 0,0008	− 0,32
8	0,1002	0,2511	0,0000	0,00
9	0,1018	0,2516	+ 0,0005	+ 0,20
10	0,1029	0,2521	+ 0,0010	+ 0,40

$M = 0,2511$

Tehnica de lucru

Se cîntăresc 30 comprimate şi se calculează greutatea medie a unui comprimat. Se pulverizează 10 comprimate, iar din pulberea de comprimate se cîntăreşte la balanţa analitică 0,08—0,10 g, într-un flacon cu dop rodat, se dizolvă în 20 ml acid sulfuric 10%, încălzind la fierbere. După răcire se adaugă 20 ml soluţie bromat de potasiu 0,1 *n*, 1 g bromură de potasiu, se închide flaconul cu dop şi se agită. După un repaus de 90 min, în care timp se mai agită din cînd în cînd, se adaugă 1 g iodură de potasiu şi se titrează iodul pus în libertate cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, pînă la decolorare. (Nu este necesar să se adauge amidon, deoarece comprimatele conţin ca excipient amidon.)

1 ml soluţie bromat de potasiu 0,10 *n* corespunde la 0,00848 g 5-cloro-benzoxazolinonă. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabela 1.

Discuţii

Derivatul bromurat obţinut a fost izolat, spălat şi uscat, avînd p.t.=260°C, cu descompunere. Acest produs a fost analizat în vederea determinării conţinutului în brom în modul următor: o porţiune a fost calcinată cu amestec de carbonaţi, apoi dizolvată în apă acidulată cu acid azotic, şi în această soluţie s-au determinat halogenii totali prin metoda argentimetrică. O altă porţiune calcinată cu amestec de carbonaţi, în aceleaşi condiţii, a fost dizolvată în apă acidulată cu acid clorhidric şi titrată cu soluţie 0,1 *n* de iodat de potasiu. Rezultatele ambelor determinări au arătat că volumul de azotat de argint folosit a fost de două ori mai mare decît volumul soluţiei de iodat, ceea ce demonstrează că bromul şi clorul se află în cantităţi echivalente, adică produsul este monobromurat.

Analizînd tabela 1 se observă că faţă de media rezultatelor $M=0,2511$, abaterile sînt mici şi nu depăşesc limita de $\pm$ 0,76%.

1. *** În: J. Amer. Pharm. Assoc. Rd. prod. XX, **9**, 1959, p. 546.
2. ***. În: Prospect Cilag — Chimie SA Schazzhouse/Suisse.
3. *** În: C.A. **52**, 112 s, 1958.
4. *** În: C.A. **54**, 1960, 11 267*h*.
5. *** În: Index Merck, 1960, p. 772.
6. *** În: Metoda de analiză Cilag-Chemie Aktiengesellschaft, Schaffhausen.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice

A. Wohl

NOMOGRAMĂ PENTRU DILUAREA OLEUMULUI

Nomograma este alcătuită pe baza formulei:

$$x = G\,\frac{9\,C + 40(100-B)}{9\,A + 40(100-B)}$$

în care:

- x este greutatea oleumului cu concentrația A (g SO_3 liber în 100 g oleum);
- G — greutatea oleumului cu concentrația C (g SO_3 liber în 100 g oleum);
- B — concentrația acidului sulfuric (g H_2SO_4 în 100 g acid sulfuric).

Exemplu de utilizare:

Cîte grame de oleum de 30% și cîte grame de acid sulfuric de 60% sînt necesare pentru a obține 200 g oleum de 10%?

Rezolvare grafică:

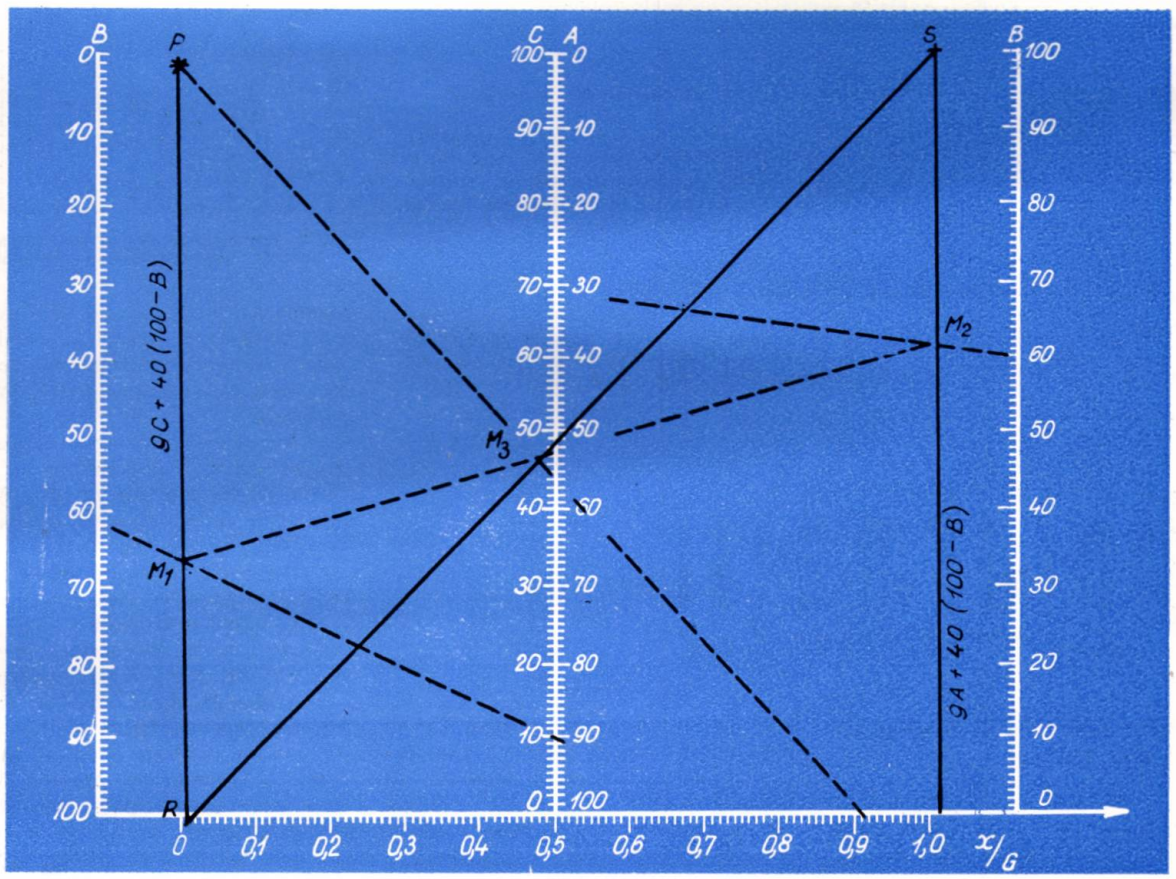
Diviziunea corespunzătoare concentrației de 10% de pe scara C se unește cu diviziunea corespunzătoare concentrației de 60% de pe scara B din stînga. Dreapta rezultată intersectează scara $9\,C + 40(100-B)$ în punctul M_1.
Diviziunea corespunzătoare concentrației de 30% de pe scara A se unește cu diviziunea corespunzătoare concentrației de 60% de pe scara B din dreapta. Dreapta rezultată intersectează scara $9\,A + 40(100-B)$ în punctul M_2.
Se unesc punctele M_1 și M_2. Dreapta $M_1\,M_2$ taie scara diagonală RS în punctul M_3.
Se duce o dreaptă prin punctele P și M_3. Prelungirea acesteia taie scara x/G aproximativ în dreptul diviziunii 0,9.

Deci:

$\frac{x}{200} = 0{,}9$, adică $x = 180$ g oleum de 30% și, bineînțeles:

$(G-x) = 20$ g acid sulfuric de 60%.

(Rezultatul exact este $x = 180{,}7$ și $G-x = 19{,}3$ g.)



Cronică

Produse chimice românești la tîrguri și expoziții internaționale

Montevideo. Între 12 februarie și 6 martie a avut loc în capitala Uruguay-ului primul tîrg internațional de mostre organizat în țările Americii Latine.
Printre produsele chimice românești expuse la acest tîrg se pot cita: produse sodice, bicromat de sodiu, materiale plastice, coloranți, lacuri și vopsele, medicamente. Standul de produse chimice românești a fost vizitat de numeroși reprezentanți ai firmelor din Uruguay, Argentina și altele.
Tripoli. Cea de-a treia ediție a Tîrgului internațional de mostre de la Tripoli a avut loc între 28 februarie și 20 martie. Alături de țara noastră au mai expus produse chimice Grecia, Italia, R.A.U.,R. P. Polonă, Franța și Olanda. Produsele chimice românești expuse au cuprins, între altele, lacuri și vopsele, produse cosmetice, medicamente, produse sodice, materiale plastice și insecticide.
În cadrul acestui tîrg au fost încheiate contracte pentru export de produse sodice și medicamente.

Export de antibiotice

În cursul lunii martie s-au încheiat noi contracte pentru export de antibiotice românești. Sortimentul de antibiotice a cuprins între altele eritromicină-bază, streptomicină sulfat, ambele corespunzînd condițiilor de calitate ale farmacopeei S.U.A. ediția XVI.

Export de naftenați metalici

În cursul lunii martie, în urma tratativelor purtate de către Agenția Economică a R.P.R. din Cairo, s-au vîndut pentru prima dată în R.A.U. naftenați metalici produși de fabrica Dero din Ploiești. Valoarea contractelor încheiate însumează circa 70 000 lei-valută și cuprinde produsele naftenat de mangan și naftenat de plumb.

Export de coloranți și intermediari pentru producția de coloranți

Recent s-au realizat noi vînzări de coloranți organici. Sortimentul de intermediari pentru producția de coloranți care se pune la dispoziția exportului de către întreprinderea «Colorom»-Codlea cuprinde, între altele, produsele: anilină, dinitroclorbenzen, paranitrotoluen, betanaftol, acid I, paranitroanilină. Intermediari au fost vînduți în ultimul timp în R.F.G., India, Olanda și Elveția.

Import de aditivi pentru hrana animalelor

În ultima perioadă s-a importat din R.F.G. pentru Consiliul Superior al Agriculturii o importantă cantitate din produsul miofer. Este vorba despre un preparat pe bază de compuși de fier destinat să tonifice și să grăbească dezvoltarea purceilor.

Informații economice

Utilizarea amoniacului anhidru ca îngrășămînt agricol

Utilizarea directă a amoniacului anhidru ca îngrășămînt agricol este o metodă de îngrășare a solului care are mari avantaje economice, comparativ cu folosirea îngrășămintelor azotoase solide.
Această metodă de îngrășare a pămîntului a căpătat o largă răspîndire în S.U.A. începînd din 1950, în prezent încorporîndu-se în sol peste 1 mil. t. anual.
Pe plan mondial al doilea loc îl ocupă Franța, unde din 1959 au început lucrări pe scară mare, în prezent încorporîndu-se în sol circa 12 000 t amoniac/an, pe o suprafață de circa 100 000 ha. Rețeaua de distribuție a amoniacului anhidru existentă în Franța acoperă o suprafață de 4 mil. ha, fiind prevăzut ca această metodă să fie extinsă foarte mult. Alte țări din Europa de vest au început lucrări mari de instalare de stații, cele mai avansate fiind: Danemarca (15% din azotul încorporat sub formă de amoniac anhidru) și Belgia, în care se efectuează lucrări pentru stații de distribuție și achiziționare a echipamentului agricol necesar.
În Asia, țări ca Filipine, India, Pakistan. Iran, Japonia etc. se orientează spre această nouă metodă. În Filipine, în următorii 2—3 ani, pentru fertilizarea plantațiilor de trestie de zahăr se va realiza o rețea de distribuție de 30 000 t amoniac/an.
În America Centrală, Mexic utilizează în prezent pe scară mare această metodă și este în curs de răspîndire și în celelalte țări, precum și în America de Sud.
În țările socialiste, lucrări în această direcție au fost începute în Cehoslovacia, U.R.S.S. și, recent, în Ungaria, Polonia, Iugoslavia și R. D. Germană.

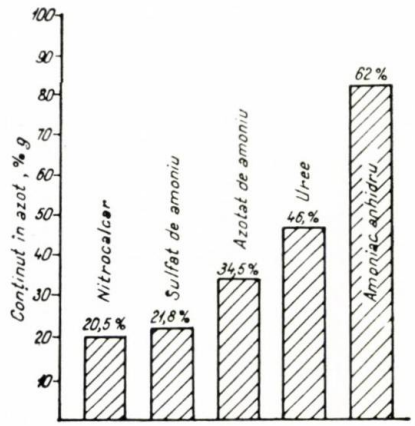


Fig. 1. Conținutul în azot al unor îngrășăminte solide în comparație cu amoniacul anhidru.

Metoda de fertilizare a solului cu azot prin încorporarea directă a amoniacului anhidru capătă o răspîndire din ce în ce mai mare, datorită următoarelor avantaje principale:

— Amoniacul anhidru este cel mai concentrat dintre îngrășămintele cu azot. Conținutul în azot este de 82% față de circa 34% N în azotat de amoniu sau circa 46% în uree (fig. 1).

— Datorită greutății mai reduse pe tona de azot, volumul de transporturi este de 2—2,5 ori mai redus decît în cazul îngrășămintelor solide și necesită un volum mai mic de lucru pentru încorporare.

— Investițiile pentru fixarea azotului din atmosferă sub formă de îngrășămînt se reduc la jumătate în cazul utilizării directe a amoniacului, deoarece se elimină instalațiile complicate de fabricare a acidului azotic, azotatului de amoniu sau ureii. Se face economie de saci, eliberînd capacități mari de producție în industria hîrtiei sau a materialelor plastice. Fabricarea numai a îngrășămintelor sub

formă solidă a fost necesară în perioada cînd tehnica nu se dezvoltase suficient pentru a crea rețeaua de distribuție a amoniacului sub formă lichidă și încorporarea lui în sol. Diferența de 34% azot în azotatul de amoniu sau 46% azot în uree este numai greutate moartă, echivalentă cu un ambalaj.

Îngrășămintele solide se vor fabrica în continuare, urmînd a fi utilizate acolo unde nu este posibilă încorporarea amoniacului anhidru; de exemplu: terenuri deluroase, cu pietre etc.

— Manipularea și transportul sînt mult mai ușoare și mai simple. În loc de manipularea granulelor cu benzi transportoare, ambalarea în saci, transportul și manipularea sacilor în sectorul agricol, manipularea amoniacului anhidru se reduce la o simplă manevrare de ventile, necesarul de mînă de lucru fiind foarte redus.

Din punct de vedere agronomic, acțiunea mai bună a amoniacului anhidru se explică astfel:

— Amoniacul este injectat în sol sub formă gazoasă, ceea ce permite o difuziune mai bună pe o rază de 8—10 cm. Ionii NH_4^+ sînt încărcați pozitiv și sînt fixați imediat de complexul absorbant din sol încărcat negativ, care formează humusul. Acest complex absorbant atrage de asemenea cationii de H^+, K^+, Ca^{2+} și respinge anionii NO_3^-, ceea ce explică de ce azotații sînt spălați de ploaie. Deci, pentru utilizarea amoniacului anhidru cu randamentele cele mai bune este necesar un sol cu un complex argilo-humic puternic. Absorbția amoniacului în sol, respectiv fixarea ionilor NH_4^+ de complexul humic, este atît de puternică încît o spălare abundentă nu antrenează amoniacul și

— *Aciditatea solului.* Amoniacul anhidru cu umiditatea din sol dă o reacție alcalină, care neutralizează aciditatea din sol. *p*H-ul crește temporar cu circa o unitate și revine apoi la valoarea inițială. Această schimbare se face cu atît mai rapid cu cît solul este mai alcalin (*p*H ridicat).

— *Umiditatea solului.* Gradul optim de umiditate este de 15—25%, ceea ce corespunde și pentru dezvoltarea normală a plantelor. Dacă solul este prea umed, nitrificarea se încetinește, iar terenul este prea noroios pentru o bună aplicare.

— *Conținutul în substanțe organice al solului.* Humusul conține 8—12 kg carbon/kg azot. Microorganismele, care descompun resturile rămase de la recolte, absorb cantități importante de azot. Rolul amoniacului anhidru, în special cel injectat toamna, este de a compensa această pier-

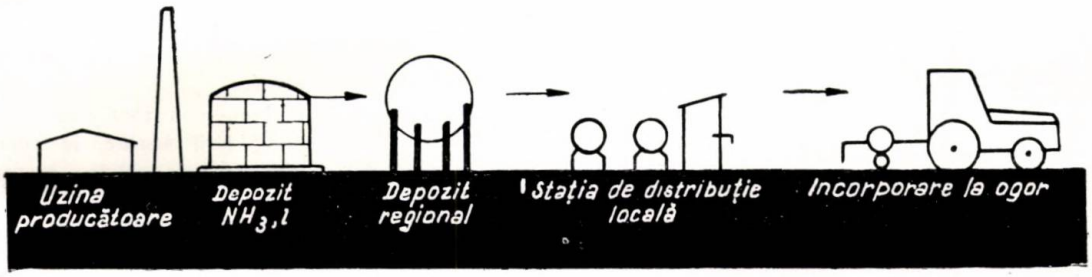


Fig. 2. Schema distribuirii amoniacului anhidru ca îngrășămînt agricol.

— Amoniacul anhidru se fixează repede și complet în sol, fiind absorbit suficient de argilă și materiile organice din sol, fără pierderi în atmosferă, fără a fi spălat și fără pierderi prin evaporare.

— Sub formă de amoniac, azotul poate fi utilizat de toate plantele și, în special, de plantele tinere. Paralel cu creșterea, azotul amoniacal este transformat în azot nitric prin bacteriile din sol (peste +10°C). Acesta este utilizat în cantitate mai mare de către plante la mijlocul sezonului.

— Bacteriile și reziduurile organice au nevoie de amoniac pentru a se descompune și a forma humusul. Amoniacul este, de asemenea, un bun dizolvant pentru substanțele organice, deoarece le dizolvă și le răspîndește, menținînd o bună structură a solului.

— Amoniacul este introdus direct la rădăcina plantelor (circa 15 cm adîncime), fără a necesita umiditate sau îngrijire. La această adîncime stînjenește dezvoltarea ierburilor cu rădăcini superficiale.

— Încorporarea amoniacului în sol se poate face concomitent cu alte lucrări agricole (arătură, grăpat, semănat etc.). Distribuirea sa este mai uniformă decît în cazul îngrășămintelor solide și nu cere lucrări suplimentare.

Manipularea pe ogor este simplă și nu necesită mijloace speciale de protecție a lucrătorului (măști, mănuși etc.).

nici nu se simte pe teren un miros puternic de amoniac.

Amoniacul absorbit este apoi eliberat progresiv de umiditatea din sol, și ionul amoniu poate fi absorbit direct de către plante în stare amoniacală sau poate fi transformat în azot nitric datorită fenomenelor microbiene de nitrificare. În această stare el este ușor antrenat de ploaie, deoarece, așa cum s-a arătat, azotul nitric nu este reținut de complexul absorbant.

Nitrificarea depinde de umiditate, aerarea solului, *p*H, cantitatea de substanțe organice și, în special, de temperatură. Practic, ea este inexistentă sub 10%, și din acest motiv se poate injecta amoniacul anhidru toamna, fără riscul de a fi antrenat de ploile de iarnă.

În condiții normale, primăvara sau vara, 50% din azotul amoniacal este nitrificat în 5—6 săptămîni. Prin aceasta se lasă solului și microorganismelor din sol sarcina transformării amoniacului, care se face pe cale industrială.

Factorii care influențează acțiunea amoniacului anhidru sînt următorii:

— *Adîncimea de injectare.* Media recomandată este de 10—15 cm. Sub 7 cm apar pierderi.

— *Natura solului.* În solurile nisipoase, amoniacul se răspîndește mai în adîncime decît în solurile grele, unde complexul absorbant este mai activ.

dere de azot, activînd acțiunea de descompunere.

— *Procedeele de încorporare a amoniacului anhidru.* Acestea variază după felul culturii și se pot aplica din primăvara timpurie pînă în iarnă.

În mod obișnuit, aplicarea amoniacului anhidru se face în două perioade principale — primăvara și toamna.

Primăvara (martie, aprilie), durata de aplicare este limitată de momentul cînd se poate intra cu echipamentul agricol pe ogor. Cînd iarna este ploioasă sau prelungită, perioada de încorporare este redusă la circa 20 de zile.

Injectarea amoniacului anhidru toamna prezintă o serie de avantaje dintre care cele mai importante sînt:

— mărirea perioadei de încorporare, deci o mai bună utilizare a echipamentului;

— ușurarea muncilor de primăvară;

— condiții mai bune de lucru (sol și condiții atmosferice);

— combinarea a două operații, arătura de toamnă și introducerea îngrășămîntului;

— descompunerea resturilor de recolte, mărirea în același timp a conținutului de humus și ameliorarea stării fizice a solului;

— alimentarea cu azot amoniacal a semănăturilor de toamnă și asigurarea azotului pentru primăvară. Pierderile sînt minime, deoarece azotul amoniacal fixat nu este spălat, iar nitrificarea este practic oprită iarna.

Încorporarea amoniacului anhidru se poate face şi vara, în funcţie de condiţiile locale.

Dozele utilizate sînt de 100—200 kg azot/ha sau mai mari. Se recomandă utilizarea raportului N: P: K, 2: 1: 1. Aceste doze se pot aplica dintr-o dată, datorită nitrificării progresive, ceea ce reduce mult costul lucrărilor pe ogor.

Amoniacul anhidru introdus direct în sol poate fi folosit şi pentru fertilizarea păşunilor, culturilor de legume, plantelor industriale, livezilor, viţei de vie etc.

În ceea ce priveşte sporul de producţie pe unitatea agricolă, se consideră că amoniacul anhidru are o acţiune cel puţin echivalentă cu a îngrăşămintelor solide.

La unele experimentări făcute în Cehoslovacia s-au obţinut chiar rezultate mai bune. Astfel, sporul de recoltă la grîul de toamnă a fost de 20,6% la boabe şi 54,8% la paie, la orzul de primăvară — 20,98% la boabe şi 75,75% la paie, la porumb verde — 75,75% masă verde, la cartofii timpurii — cu 9,19%, iar la cartofii tîrzii — cu 46,84% mai multe tubercule, la sfecla de zahăr — cu 24,45% mai multe rădăcini. Experienţe similare făcute în U.R.S.S. arată, de asemenea, o creştere a productivităţii faţă de îngrăşămintele solide.

Distribuirea amoniacului anhidru se face după schema din figura 2.

Uzinele producătoare de amoniac lucrează tot timpul anului, în timp ce consumul de îngrăşăminte este sezonier. Din acest motiv, fabricarea îngrăşămintelor solide este mai comodă, deoarece se pot depozita cantităţi mari. Utilizarea în prezent a rezervoarelor de amoniac la presiune atmosferică (cu răcire) cu capacităţi uzuale 15 000—20 000 t (în S.U.A. se realizează şi de 60 000 t) face posibilă depozitarea producţiei şi în perioadele dintre campanii. Transportul se asigură cu vagoane-cisternă, rezervoare flotate sau vase speciale.

Depozitele regionale se amplasează în apropierea staţiilor de cale ferată şi sînt prevăzute cu rezervoare de capacitate mare, 9 000—10 000 t, cu răcire. Cantitatea distribuită anual este de circa 20 000 t.

Staţiile de distribuţie sînt formate din mai multe rezervoare orizontale, la presiune, cu o capacitate totală de circa 12 t. Aceste staţii sînt standardizate şi sînt organizate ca şi staţiile de distribuţie a benzinei. Transportul de la depozitul regional la staţiile de distribuţie este asigurat prin camioane cu cisterne semiremorci, care au o rază de acţiune medie de 40 km. Distribuirea de la staţiile de distribuţie la ogor se face cu cisterne-remorci de 2 t, care sînt trase de tractor.

Echipamentul de încorporare pe ogor este format din rezervorul de presiune de circa 900 l, care se montează pe aparatul de încorporat sau pe două roţi şi este remorcat de tractor. Tractoarele de 65 CP fabricate în R.P.R. corespund întrutotul cerinţelor. Introducerea amoniacului se face cu o pompă acţionată de roată, pentru ca debitul introdus pe unitatea de suprafaţă să fie constant la diferite viteze de deplasare. Introducerea în sol se face prin ţevi subţiri montate în spatele cuţitelor plugului sau al discurilor.

Echipamentul de distribuţie, în special rezervorul, este construit din oţel de mare rezistenţă, circa 54 kg/mm², ceea ce permite un transport minim de 2 kg amoniac pentru 1 kg echipament.

În ceea ce priveşte necesarul de echipament şi cheltuielile legate de acesta, se pot da următoarele exemple:

Schema de organizare pentru o fabrică de amoniac de 100 000 t/an este următoarea:

— un depozit de amoniac de 2 × 18 000 t, la presiunea atmosferică, cu răcire, amplasat la fabrica producătoare de amoniac, pentru a distribui 36 000 t NH_3;

— depozite regionale de amoniac lichid, la presiunea atmosferică, cu răcire, de 4 × 9 000 t, amplasate la 140 km de uzina producătoare, pentru a distribui 64 000 t NH_3;

— 12 cisterne de transport C.F. pentru amoniac anhidru (capacitatea cisternei 45 t), 120 drumuri/an şi vagon;

— 100 bucăţi semiremorci de 8 t, pentru transportul amoniacului anhidru, fiecare 125 drumuri/an;

— 1 000 de bucăţi remorci agricole de 2 t fiecare;
— 1 000 fertilizatoare speciale (fiecare umplut de 200 de ori);
— 1 000 de bucăţi tractoare de 50 CP.

Pentru capacitatea de 10 000 t amoniac an se utilizează depozitele existente la fabrici şi în plus sînt necesare:

— 50 de bucăţi staţii de servici (de distribuţie) pentru o capacitate de 12 t, formate din trei rezervoare a 4 t, împreună cu echipamentul şi compresorul necesar;

— material de transport, 5 semiremorci a 8 t;
— 100 de remorci agricole de 2 amoniac;
— 50 de fertil.zatoare de 500 kg amoniac;
— 50 de fertilizatoare de 300 kg amoniac.

Acest echipament ajunge pentru o suprafaţă agricolă de 100 000 ha, cu o doză de 100 kg amoniac/ha şi pe o rază de 40 km, acoperind o suprafaţă totală de circa 500 000 ha. Valoarea investiţiei în staţii de distribuţie şi echipament agricol se evaluează la circa 25 mil. lei.

Un fertilizator acoperă în medie circa 10 ha teren agricol/zi, în 10 ore de lucru. În Cehoslovacia un fertilizator a acoperit 16 ha/zi.

Comparativ cu îngrăşămintel · olide, amoniacul anhidru după încorporare în sol pentru 1 kg azot se prezintă aşa cum se arată în tabela 1 (în condiţiile din Franţa).

Tabela 1

Îngrăşământ	la 200 kg azot/ha, %	la 80 kg azot/ha, %
Azotat de amoniu	136	146
Uree	128	146
Amoniac anhidru	100	100

Utilizarea apei amoniacale este mult mai neeconomică, fiind impusă numai de faptul că agricultorii nu posedă echipamentul necesar pentru încorporarea amoniacului anhidru.

Făcîndu-se un calcul estimativ pentru condiţiile ţării noastre, în comparaţie cu îngrăşămintele solide, pentru 100 kg azot/ha, efectul economic informativ al utilizării amoniacului anhidru este pentru unitatea de azot (tabela 2):

Tabela 2

Îngrăşământ	Preţ vînzare fabrică, %	Cost transport de la fabrică la ogor, inclusiv încorporare, %
Azotat de amoniu, 34,5% N	146	180
Uree, 45% N	147	135
Amoniac anhidru	100	100

Din comparaţia acestor valori rezultă net avantajul utilizării directe a amoniacului anhidru ca îngrăşămînt agricol faţă de îngrăşămintele solide.

Utilizarea directă a amoniacului anhidru ca îngrăşămînt agricol este deosebit de interesantă în condiţiile ţării noastre, care are suprafeţe mari de cîmpie, teren care se pretează cel mai bine acestei metode.

De asemenea, structura socialistă a agriculturii noastre permite fertilizarea organizată a unor suprafeţe mari, o gospodărie agricolă avînd în medie 3 000 ha, precum şi achiziţionarea şi utilizarea la maximum a echipamentului agricol specializat.

Reducerile de investiţii şi de manoperă sînt mari, şi prin introducerea pe scară largă a acestei metode de fertilizare în agricultura noastră se poate ajunge la efecte economice deosebite.

Un grup de firme indiene urmează să construiască un important complex petrochimic. Conform datelor preliminare, capacitatea anuală de producţie a noii întreprinderi va însuma 8 000 t fibre poliesterice, 8 000 t nylon, 6 200 t cord pentru anvelope de automobil, 32 000 t clorură de vinil, 26 400 t sodă caustică, şi 10 000 t acetat de vinil.

★

În S.U.A. a început proiectarea unei mari instalaţii pentru fabricarea etilenei, cu capacitatea de 375 000 t/an, care se va construi în Orange (Statul Texas). Construcţia urmează să fie terminată la sfîrşitul anului 1966. Ca materie primă se vor folosi gaze de sondă lichefiate.

★

În apropiere de Rotterdam urmează să fie construită o nouă fabrică de produse chimice care va fabrica acid acetic, acetat de vinil, metanol, aldehidă formică, butanol, acetat de butil şi polivinil alcool. Se prevede ca construcţia să fie terminată în 1966.

★

În Israel, în cadrul programului de mărire a capacităţilor de producţie se prevede construcţia unei uzine pentru prelucrarea sărurilor de potasiu şi a unei întreprinderi care va fabrica cărămidă de magnezită. În anul 1966 producţia sărurilor de potasiu va atinge 600 000 t.

★

La sfîrşitul anului trecut, în raionul Regina (Canada) a intrat în funcţiune o nouă întreprindere pentru extracţia şi prelucrarea sărurilor de potasiu, cu o capacitate de 600 000 t/an.

★

La Grena a intrat în exploatare prima uzină de îngrăşăminte azotoase din Danemarca. Noua întreprindere va livra 100 000 t amoniac lichid/an şi 75 000 t salpetru amoniacal/an.
De asemenea a fost instalat primul rezervor sferic pentru depozitarea amoniacului lichid, cu capacitatea de 9 000 m^3.

★

În apropiere de Le Hâvre se va construi o întreprindere pentru producţia de amoniac şi îngrăşăminte azotoase. Uzina va fi una dintre cele mai mari din lume. Ea va produce circa 1 000 t amoniac/zi.
În Franţa, la instalaţiile pentru sinteza amoniacului, în anul 1963 s-au obţinut în total 936 000 t amoniac.

★

La Anvers urmează să fie construită o uzină care va produce un îngrăşămînt mixt — nitrofos şi caprolactamă. Capacitatea întreprinderii va fi de 600 000 t nitrofos şi 60 000 t caprolactamă. Ca produs auxiliar se vor realiza anual circa 250 000 t sulfat de amoniu. Materia primă (amoniac) necesară pentru producţie va fi livrată de uzina care se construieşte în apropiere de Rotterdam.

★

În cursul anului 1965 se va construi o nouă fabrică de ciment la Usje, în apropiere de Skoplie. Capacitatea noii fabrici este de 1 000 t ciment/zi. Valoarea preliminară a investiţiei se cifrează la 10 miliarde dinari. Utilajul noii fabrici va fi furnizat de firma belgiană « A. L. Carton ».
Sînt în curs de proiectare noi fabrici de ciment la Novi Popovec, Beocin, Sikovac. Menţionăm că necesarul de ciment al R.S.F. Iugoslavia este în creştere. Numai în anul 1964 s-au importat din R.P.R. circa 700 000 t ciment.

★

La Madras (India) se construiesc o rafinărie de petrol cu o capacitate de prelucrare de 2,5 mil. t uleiuri minerale/an, un complex petrochimic şi o uzină de îngrăşăminte. Printre alte secţii uzina de îngrăşăminte va avea şi o secţie pentru recuperarea sulfului din uleiurile brute, permiţînd o producţie de circa 16 000 t sulf/an.
Asistenţa tehnică şi utilajele necesare noilor instalaţii vor fi asigurate de firmele National Iranian Oil Co. şi La Pan-American Petroleum.

★

În anul 1963, în Brazilia funcţionau 16 uzine de sodă caustică, cu o producţie anuală de 170 000 t.
În anul în curs, prin intrarea în funcţiune a încă trei uzine, producţia de sodă caustică în Brazilia va atinge cifra de 260 000 t. Din această cifră, 39 000 t sodă caustică se obţin prin electroliză, în cadrul a şapte uzine.

★

În primul trimestru al anului 1964 creşterea globală a producţiei chimice a U.R.S.S. a fost de 15% faţă de ultimul trimestru al anului 1963.
Pentru principalele ramuri ale industriei chimice, producţia se repartizează astfel:

Produsul	t	Spor, %
Îngrăşăminte minerale	18 263 000	28
Insecticide şi ierbicide	61 900	50
Materiale plastice şi răşini sintetice	527 000	25
Textile sintetice	264 000	16
Sodă caustică	843 000	9
Carbonat de sodiu	2 027 000	9
Acid sulfuric	5 606 000	12

În ceea ce priveşte producţia de utilaj chimic, valoarea acestuia s-a ridicat la 252 000 000 ruble, reprezentînd un spor de 18% faţă de valoarea corespunzătoare a investiţiilor din 1963.

★

Pînă în anul 1945, în China opt din zece produse chimice erau importate. Producţia maximă a industriei chimice chineze se cifra în anul 1949 la 220 000 t îngrăşăminte chimice, 179 000 t acid sulfuric, 100 000 t carbonat de sodiu şi 12 000 t sodă caustică.
După proclamarea R. P. Chineze, industria chimică a luat o dezvoltare deosebită, nivelul producţiei anului 1964 reprezentînd în cifre absolute de 20 de ori valoarea producţiei dinainte de război.
Realizările anului 1964 depăşesc cifrele de plan. Astfel, la producţia de uree şi clorură de amoniu realizările reprezintă dublul planificării. În anul 1949 numărul de produse chimice fabricate atingea cifra 100, în anul 1952 acest număr a crescut la 300, în anul 1957 s-a ridicat la 2 000, iar în anul 1962, ultimul an al celui de-al doilea plan cincinal, a atins 8 000.
În anul 1963, R. P. Chineză a început fabricarea a încă 100 de produse noi, printre care fosfat de amoniu, insecticide şi ierbicide, coloranţi, antibiotice, lubrifianţi pentru temperaturi foarte scăzute.
În ceea ce priveşte industria îngrăşămintelor chimice, în anul 1957 se fabricau două îngrăşăminte; în anul 1963 s-au fabricat: azotat de amoniu, bicarbonat de amoniu, clorură de amoniu, cianamidă de calciu, uree, superfosfaţi, fosfat de calciu şi magneziu, sulfat de potasiu.
Dacă în anul 1949 China nu producea nici un insecticid, în anul 1961 în R. P. Chineză se produceau 10 tipuri de insecticide, iar în anul 1964 numărul acestora atingea 37. În R. P. Chineză industria materialelor plastice a început să producă pentru prima oară în anul 1958. La sfîrşitul anului 1963 industria chimică producea: polietilenă, policlorură de vinil, acetat de celuloză, răşini aminice, polistiren, siliconi şi răşini schimbătoare de ioni. Numai industria de cauciuc consuma în anul 1964 aproape 4 000 de produse chimice indigene.
Dezvoltarea industriei chimice în R. P. Chineză este urmarea marilor investiţii care se fac în acest sector. Sînt în curs de finisare modernizări de secţii, construcţii de ateliere şi de fabrici pentru producerea de insecticide, fibre sintetice, cauciuc sintetic, carbură de calciu, alcool metilic, aldehidă metilică, acid acetic, fenol, acetonă şi alcool butilic.
Pentru conducerea tehnică a industriei chimice în plină dezvoltare, universităţile şi şcolile tehnice superioare pregătesc cadre calificate. Pentru cercetări tehnologice în domeniul chimic există în prezent în R. P. Chineză un număr de 20 de institute de cercetări.

★

În R. D. Germană se va construi o instalaţie pentru fabricarea nitrilului acrilic cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, al cărui cost este estimat la 12 mil. dolari. Procedeul de fabricaţie adoptat este Sohio, concesionat din S.U.A.

★

În luna martie s-a semnat la Roma o convenţie între grupul italian ENI şi Departamentul de comerţ exterior al R. P. Chineze cu privire la livrarea către China a 60 000 t sulfat de amoniu şi 32 000 t uree. Livrarea acestor produse va începe în luna octombrie. R. P. Chineză a mai contractat în Italia şi o serie de utilaje pentru industria chimică, precum şi pentru construirea unei rafinării de petrol.

★

Procedeul Sohio de fabricare a nitrilului acrilic a fost concesionat unei noi firme japoneze pentru construirea unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 8 200 t/an, cu dublarea la 16 400 t în anul 1968. Aceasta este a cincea uzină japoneză care va produce nitril acrilic prin procedeul Sohio.

★

Noi detalii în legătură cu utilizările unei noi clase de polimeri ai *p*-xililenului au fost date recent publicităţii. Cu ajutorul acestora se pot realiza pelicule transparente în grosime de 2,5 microni. Aceste pelicule sînt folosite ca electroizolatoare în industria electrotehnică, cu rezultate superioare electroizolatoarelor folosite pînă acum. Un polimer similar obţinut prin substituţia unui atom de hidrogen cu un atom de clor la un atom de carbon din nucleu serveşte la acoperirea foilor de polietilenă şi polistiren pentru a mări impermeabilitatea acestora la gaze şi rezistenţa la solvenţi, fără să influenţeze asupra transparenţei acestora. Pelicule subţiri din acest polimer aplicate asupra tablelor metalice le protejează la acţiunea corosivă a acizilor, a alcaliilor şi a altor produse chimice. Aceste pelicule se aplică şi în interiorul conteinerelor din polietilenă, la acţiunea heptanului, a tetraclorurii de carbon, dar nu şi la acţiunea hidrocarburilor aromatice.

Tehnica depunerii unor pelicule atît de subţiri este foarte simplă: *p*-xililenul este pirolizat la 950°C în prezenţa aburului, cu formare de di-*p*-xililen, care este ulterior separat şi purificat pentru obţinerea unui material cristalin.
Acest dimer este încălzit într-o cameră de sublimare şi pirolizat în fază de vapori la circa 550°C, pentru obţinerea monomerului. Prin răcirea vaporilor de monomer la temperaturi de sub 50°C aceştia polimerizează spontan, depunîndu-se sub formă de pelicule. Aceste produse se fabrică în prezent pe scară industrială.

★

În următorii cinci ani industria chimică poloneză îşi va dubla volumul producţiei. Indicii cei mai mari de creştere îi va cunoaşte industria îngrăşămintelor azotoase, a materialelor plastice şi a fibrelor sintetice. Materialele plastice vor fi larg utilizate în sectorul construcţiilor. În cursul anului 1965 în industria chimică poloneză se investesc 10 900 mil. zloţi, destinate pentru realizarea a circa 200 de instalaţii care se construiesc în special la Rulawy, Plock, Tarnow, Oswiecin, Tarnobrzeg etc. Printre acestea figurează o instalaţie de cracare catalitică şi o instalaţie pentru prelucrarea gazelor sulfuroase la Plock.
La Tarnow se vor construi 11 noi instalaţii în care se includ o instalaţie de amoniac de 380 t/zi, o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de 600 t/zi, o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de 300 t/zi şi o instalaţie de policlorură de vinil cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an. De asemenea se va construi o instalaţie de acrilonitril pentru fibre sintetice.
Pentru următorii cinci ani se prevede o instalaţie de 73 000 mil. zloţi în industria chimică, sumă care este echivalentă cu totalul investiţiilor din industria chimică poloneză din ultimii 20 de ani.

★

În R. F. Germană, firma BASF a introdus în uzina de oxosinteză de la Ludwigshafen calculatoare electronice pentru optimalizarea instalaţiei.
În această instalaţie se produc butanol şi butiraldehidă pornind de la propilenă, oxid de carbon şi hidrogen. Printre factorii care determină reglarea funcţionării instalaţiei figurează cantitatea de impurităţi conţinută în materiile prime, precum şi durata staţionării gazelor în reactor. Astfel, propilena folosită conţine mici cantităţi de propan şi sulf, iar oxidul de carbon şi hidrogenul conţin ca impurităţi bioxid de carbon, sulf şi azot. Calculatoarele electronice stabilesc condiţiile de reacţie pe baza analizei continue a compoziţiei reactanţilor, reglînd mersul instalaţiei. Experienţa efectuată de către această uzină a dus la concluzia că folosirea unei maşini electronice de calcul pentru optimalizarea unei instalaţii este rentabilă, mărind beneficiile realizate cu ajutorul aparatelor de măsură şi control uzuale. După afirmaţiile experţilor se consideră că utilizarea unei astfel de maşini este justificată dacă costul ei este mai mic de 15 ori decît valoarea producţiei anuale.

★

Întrecerea care se desfăşoară acum pe plan mondial între acetilenă şi etilenă ca materie primă de bază pentru o serie de produse macromoleculare a dus pînă în ultimul timp la înlocuirea acetilenei cu etilena datorită avantajelor economice pe care aceasta din urmă le prezenta.
Recent însă un procedeu nou şi foarte economic de fabricare a acetilenei pare să modifice în perspectivă poziţia etilenei, cu toate că într-un mare număr de ţări investiţiile noi sînt axate pe etilenă, iar în altele, la instalaţiile existente s-a trecut pe etilenă, abandonîndu-se acetilena. Noul procedeu, pus la punct de un grup de profesori de la universitatea din New York, constă în piroliza hidrocarburilor inferioare în condiţii speciale. În fază-pilot s-a obţinut prin acest procedeu, ce face obiectul U.S.P. 3156733 şi 3156734, un grad de conversie în acetilenă de 90% printr-o singură trecere, cu o durată de reacţie de 0,001s. Un calcul economic făcut de autori arată că, dacă se pleacă de la gaz metan, cu un preţ de cost de 20 centi/1 000 de picioare cubice şi de la energia electrică cu un preţ de cost de 0,6 centi/kWh, preţul de cost al acetilenei nu depăşeşte 6,6 centi/kg, scăzînd valoarea hidrogenului obţinut ca subprodus.
Aceste rezultate permit să se întrevadă o nouă dezvoltare a acetilenei şi o recîştigare a poziţiei pe care aceasta a pierdut-o în industria petrochimică din cauza olefinelor.

★

Societatea Lurgi a pus la punct un nou electrolizor pentru electroliza apei, ce funcţionează sub o presiune de 30 at, livrînd în aceste condiţii hidrogen cu o puritate de 99,9% şi oxigen cu o puritate de 95,9%. Condiţiile de exploatare a acestui electrolizor sînt mai economice decît cele ale electrolizoarelor obişnuite care funcţionează la presiunea atmosferică. Consumul de energie este de 4,3 kWh/m^3 hidrogen produs.

★

În Argentina se preconizează fabricarea aluminei din bauxite sărace, al căror conţinut ridicat în silice nu permite utilizarea procedeului Bayer. Pentru valorificarea acestora s-a elaborat un procedeu de atac al bauxitei cu ajutorul acidului sulfuric. O dificultate importantă a constat în eliminarea fierului, care la nivel de laborator s-a putut realiza reducîndu-se conţinutul la sub 0,2%. Dacă procedeul propus se dovedeşte realizabil şi la nivel de instalaţie-pilot, el apare interesant chiar pentru valorificarea argilelor.

★

Producţia de sulf a R. P. Polone se preconizează a atinge 1 mil. de t în anul 1970. În anul acesta la minele de sulf de la Grzybow s-a folosit procedeul de extracţie a sulfului cu ajutorul apei supraîncălzite, care este recunoscut prin economicitatea sa. Paralel, se încearcă metode noi de extracţie cu ajutorul solvenţilor organici. La uzina de la Machow, anul acesta se va pune în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea sulfului granulat.

★

Conform unui acord recent încheiat, R. P. Bulgaria va livra în acest an Greciei 15 000 t azotat de amoniu cu un preţ de 65,5 $/t.

★

În R. P. Ungară, la Berente, începînd din anul 1967 se vor produce 30 000 t poli-

clorură de vinil, iar la Combinatul chimic Tisa, începînd din anul 1966, 10 000 t polietilenă. La Berente se prevede, de asemenea, construirea unei instalaţii de caprolactamă de 5 000 t/an. În anul 1968 vor fi puse în funcţiune la Nyergesujfalu o fabrică de Danulon cu o capacitate de producţie de 3 000 t/an, precum şi o uzină pentru fibre din polipropilenă, care în 1968 va dispune de o capacitate de producţie de 2 500 t/an, cu tendinţă de mărire la 10 000 t/an în anii care urmează.

★

Pe baza unui acord recent încheiat între Japonia şi R. P. Chineză, Japonia va livra anual 200 000 t clorură de amoniu Chinei. Durata acordului este de trei ani.

★

În anul 1964 consumul de cauciuc sintetic al S.U.A. a atins 1,4 mil. t, iar cel de cauciuc natural 350 000 t, ceea ce reprezintă 25% din consumul de cauciuc sintetic. Pentru anul 1975 se întrevede o reducere a consumului de cauciuc natural la o cincime din cel de cauciucuri sintetice.
În cadrul cauciucurilor sintetice, la nivelul anului 1975, ponderea principală o vor ocupa cauciucurile stereospecifice, polibutadienic şi poliizoprenic.

★

Folosind ca materie primă ţiţeiul importat în cea mai mare parte din U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă dezvoltă o puternică industrie petrochimică. La sfîrşitul anului trecut s-a pus în funcţiune o uzină de cauciuc butadienstirenic, iar o uzină de cauciuc cloroprenic este în curs de construcţie. Pînă în prezent butadiena era preparată din alcool etilic, dar în scurt timp se va trece la fabricarea acesteia prin dehidrogenarea butanului. În perspectivă, se preconizează fabricarea de cauciuc polibutadienic şi poliizoprenic. Consumul de cauciuc pe cap de locuitor al R. S. Cehoslovace este de circa 5 kg, cifră înregistrată în ţările puternic industrializate şi care justifică dezvoltarea unei producţii proprii, chiar cu materii prime din import. În ceea ce priveşte materialele plastice, se prevede fabricarea de polietilenă, polipropilenă şi polistiren. Pentru extinderea fabricaţiei de policlorură de vinil, se prevede dezvoltarea producţiei de acetilenă din gaze naturale.

★

R. P. Chineză a contractat cu o serie de firme din vestul Europei livrarea de către acestea, în cursul anului 1965, a următoarelor cantităţi de îngrăşăminte azotoase: sulfat de amoniu 290 000 t la preţul de 15,75 £/t, uree 165 000 t la preţul de 31, 8 £/t, CAN (20,5% N) 54 000 t la preţul de 15,05 £/t, azotat de amoniu 42 000 t la preţul de 24,175 £/t, azotat de calciu 83 000 t la preţul de 11,2 £/t şi CAN (26% N) 170 000 t la preţul de 18,725 £/t.

★

U.R.S.S. a contractat livrarea de oxid de zinc, acizi graşi, glicerină şi materii prime pentru industria lacurilor şi vopselelor unor firme din R.F.G, precum şi stiren monomer, dimetilformamidă, uree şi naftalină unor firme olandeze. În schimbul acestor produse U.R.S.S. a achiziţionat din R. F. Germană coloranţi organici, insecticide, precum şi produse auxiliare, pentru industria cauciucului şi industria textilă.

★

Noi perfecţionări tehnice au mărit rentabilitatea economică a sintezei caprolactamei pe cale fotochimică, metodă realizată de Toyo-Rayon. Metoda constă în reacţia clorurii de nitrozil cu ciclohexan iradiat. Se obţine ciclohexanonoximă, care ulterior este transformată în caprolactamă. Perfecţionările aduse permit scăderea energiei la 2 kWh/livră (450 g) oximă. Totodată, purificarea caprolactamei şi, ca urmare, suprimarea formării de subproduse au dus la un preţ de cost de 20 cenţi/livră (450 g).
Prin construcţia unei noi uzine la Nagoya, pe baza acestui procedeu, producţia japoneză va atinge cifra de 120 t caprolactamă/zi.

★

Specialiştii din R.P. Chineză anunţă că jumătate din subsolul Chinei cuprinde zăcăminte petroliere. Sînt în curs noi prospecţiuni în nord-estul Chinei. Se extinde exploatarea zăcămintelor petroliere de la Karamai.

În anul 1964, producţia de petrol a R.P. Chineze a atins cifra de 7 mil. t. Această cifră reprezintă un spor de 2 mil. t faţă de cifra prevăzută.

★

În anul 1964 producţia de petrol brut a U.R.S.S. a atins cifra de 222 mil. t faţă de 206,1 mil t în anul 1963 şi 52,8 mil. t în anul 1953.

★

La Pulavy în R.P. Polonă se construieşte o mare uzină de îngrăşăminte azotoase cu o capacitate de 1 100 000 mil. t azotat de amoniu. Principalul furnizor de utilaje pentru această uzină este firma Voest A. G. din Linz (Austria). Valoarea utilajelor, ce trebuie livrate de firma austriacă, se ridică la 1,2 miliarde şilingi. Mai participă la construcţia uzinei (respectiv a secţiei de sinteză a amoniacului) firma engleză Simon-Carves şi cea daneză «Topsoe».
Firmele de inginerie chimică «Keltenbach» (Franţa) şi «Didier» (R.F.G.) asigură asistenţa tehnică şi utilajele de automatizare pentru secţiile azotat şi acid azotic.

★

Firma engleză Simon-Carves construieşte în Ungaria o uzină de amoniac sintetic. Proiectul firmei se realizează pe baza unui acord de credit încheiat între Banca de Stat a R. P. Ungare şi Banca Lazard Brothers and Co.
Costul investiţiilor se ridică la 2 650 000 lire sterline, din care 2 100 000 lire sterline provin din credit.

★

Industria chimică a R.D.G. este în plină dezvoltare. Noile obiective industriale urmează a fi construite în cadrul celor trei centre chimice: Leipzig, Magdeburg şi Erfurt. La Leipzig se vor construi unităţi de distilare, de fabricare a produselor organice de bază, de auxiliare pentru industria textilă, de lacuri şi vopsele. Magdeburg va deveni un puternic centru al industriei petrochimice. La Erfurt vor intra în funcţiune puternice instalaţii pentru obţinerea policlorurii de vinil, a poliacetatului de vinil, a etilbenzenului, a stirenului şi a polistirenului.
În anul 1970, prin darea în funcţiune parţială a noilor obiective, producţia industriei chimice a R.D.G. va creşte de 2,3 ori faţă de anul 1965, iar productivitatea muncii pe ansamblu va creşte de 1,5 ori.

Vedere parţială de la Combinatul chimic — Tîrnăveni.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Porozitatea stratului în fluidizarea gaz-lichid. În procesul de fluidizare gaz-lichid particulele solide sînt fluidizate de lichid, iar gazul se barbotează prin faza lichidă fluidizată. Se prezintă o teorie semiempirică a expansiunii stratului în fluidizarea gaz-lichid.
Se presupune că o parte din faza lichidă fluidizată se deplasează pe traseul bulelor de gaz cu o viteză identică cu a acestora, astfel încît această parte a lichidului are o viteză mult mai mare decît viteza medie superficială a lichidului.
Porozitatea în restul fazei lichide fluidizate va fi mai mică decît cea corespunzătoare vitezei medii superficiale a lichidului. Teoria arată că expansiunea unui strat fluidizat lichid poate fi redusă prin injecţie de gaz. Se afirmă că există o concordanţă calitativă între teoria propusă şi datele experimentale din literatura de specialitate.

Ostergaard, K. Chem. Eng. Sci., **20**, nr. 2, febr. 1965 , p. 165–167

Rectificarea unor amestecuri binare (soluţie generalizată). Calculul talerelor teoretice în cazul fracţionării unor amestecuri binare se efectuează pe baza a două metode: cea grafică şi cea analitică, fiecare dintre acestea avînd o serie de variante. În lucrare se propune o nouă soluţie analitică, rapidă şi exactă, a acestei probleme, care este valabilă în cazul unor volatilităţi relativ constante. În acest caz liniile de operaţie sînt deduse pe baza entalpiei şi bilanţului de materiale, iar numărul de talere teoretice — pe baza ecuaţiilor redate într-o lucrare anterioară a autorului. Efectul raportului dintre căldurile latente de vaporizare ale componentelor asupra numărului de talere teoretice este de asemenea luat în considerare. Pe baza exemplului redat în lucrare, în care relativitatea volatilă a celor două componente este patru, iar raportul dintre căldurile latente de vaporizare doi, se poate vedea că rezultatele obţinute pe baza metodei propuse sînt identice cu cele obţinute pe baza metodei grafice, ultima fiind însă mult mai anevoioasă, mai ales cînd este vorba de lichide cu călduri de vaporizare inegale.

Chen, N. H. Chem. Process Eng., **46**, nr. 2, febr. 1965, p. 87–93.

Materiale cu conţinut de grafit pentru căptuşirea aparatelor chimice şi a conductelor. Pentru căptuşirea aparatelor chimice şi a conductelor s-a dovedit adecvată o răşină fenolică cu conţinut de grafit. Rezistenţa la temperaturi de pînă la 140°C şi la un număr însemnat de compuşi organici şi anorganici îi deschide largi perspective de utilizare. Se prezintă proprietăţile fizice şi mecanice ale răşinii, modul de aplicare în cazul diferitelor tipuri de aparate, precum şi un calcul economic, comparativ, pentru cîteva materiale folosite la căptuşirea aparaturii chimice. Din răşina fenolică pe bază de grafit se pot confecţiona, prin presare, şi piese sau chiar aparate masive, eventual cu suporturi sau mantale din răşini poliesterice întărite cu fibre de sticlă.

Stagge, G. Chem. Ing. Tech., **37**, nr. 3, mart. 1965, p. 317–322.

O nouă coloană de extracţie cu circulaţie forţată de faze pentru extracţia lichid-lichid în contracurent. La extracţia lichid-lichid în contracurent, în mai multe trepte, se deosebesc două procese: schimbul de materiale legat de amestecare şi contracurentul legat de separare. Un aparat de extracţie foarte eficace ocupă însă un spaţiu mare, cînd sînt necesare multe trepte. Se descrie o coloană cu multe trepte, care lucrează cu o serie de amestecătoare şi separatoare, fără să ocupe însă un spaţiu atît de mare, şi se discută rezultatele experimentale obţinute. (La încercările efectuate cu diferite extractoare s-au variat: diametrul extractorului, debitul de dizolvant, raportul amestecului de dizolvant şi indicele de rotaţie).

Leisibach, J. Chem. Ing. Tech., **37**, nr. 3, mart. 1965, p. 205–210.

Relaţia dintre distribuţia mărimii particulelor şi timp la mărunţire. Fenomenele care au loc în timpul mărunţirii sînt prea complicate pentru a putea fi explicate prin metodele încercate pînă în prezent. De aceea se recomandă un sistem de coordonate tridimensionale: greutate — mărime — timp. Proiecţiile pe planurile XY sînt relaţii de distribuţie de mărimi, cele pe planurile YT sau XT sînt relaţii cinetice. Cu acest sistem se pot unifica şi interpreta aspectele aparent diferite ale teoriei mărunţirii.

Arbiter, N. şi Harris, C. C. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 4, apr. 1965, p. 240–247.

Un aparat de extracţie cu contracurent de tip « ladă »

Korpusov, G. V. şi Ţîlov, I. A. Ţvet. Met., **38**, nr. 2, febr. 1965, p. 66–68.

O aparatură simplă pentru determinarea greutăţii specifice aparente a substanţelor pulverulente

Jost, V. şi Tomanova, D. Chem. Listy, **59**, nr. 2, febr. 1965, p. 219– 222.

Transferul de masă în sistemele reactante în apropiere de echilibru. Utilizarea funcţiei de afinitate

Friendlander, S. K. şi Keller, K. H. Chem. Eng. Sci., **20**, nr. 2, febr. 1965, p. 121–129.

Spectropolarimetru fotoelectric pentru măsurarea rotaţiei planului de polarizare a luminii în cristale

Perekalina, Z. B., Şnîrev, G. B., Mirenski, A. V., Permogorov, V. I. şi Kizel, V. A. Kristallografia, **10**, nr. 2, febr. 1965, p. 270–272.

CHIMIE FIZICĂ

Influenţa conţinutului procentual de fază dispersă (apă) asupra proprietăţilor structural-reologice şi tixotrope ale sistemelor emulsionabile complexe. S-a studiat influenţa concentraţiei apei asupra proprietăţilor structural-reologice şi tixotrope ale emulsiilor complexe de tip A/U, în care mediul de dispersie este format dintr-un amestec de componenţi lichizi şi solizi (uleiuri vegetale şi substanţe similare grăsimilor — lanolină, ceară de albine). Conţinutul de apă în aceste sisteme a variat între 20 şi 60%.
S-a constatat că o dată cu creşterea cantităţii de apă proprietăţile mecanice şi viscozitatea sistemelor emulsionate cresc apreciabil (mai ales la un conţinut de apă de peste 40%). În aceste condiţii se măreşte şi tixotropia sistemelor, datorită formării legăturilor de coagulare, ceea ce demonstrează că apa constituie un agent de structurare prin coagulare.

Volfenzon, I. I. Kolloidn. J., **27**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 8–13.

Studiul potenţiometric al compoziţiei şi stabilităţii ionilor solvataţi. Determinarea compoziţiei şi stabilităţii ionilor solvataţi constituie o problemă de

o deosebită importanţă pentru elaborarea unei teorii unice a soluţiilor şi pentru lămurirea mecanismului reacţiilor de complexare. În acest scop s-au cercetat sistemele $Me^{n+}-Sol^{-}-Sol^{2-}$, în care Me^{n+} = ioni de Cd^{2+}, In^{3+} şi Sn^{2+} sub formă de percloraţi, iar Sol^{-}, Sol^{2-} = dizolvanţi (dimetilformamidă, metanol, acetonitril). Studiile potenţiometrice au arătat că apa şi dimetilformamida dau solvaţi cu indice de coordinaţie 6.
Au fost izolaţi unii compuşi cristalini solvataţi de indiu şi cadmiu.

Golubi, A. M., Samoilenko, V. M. J. Neorg. Him., **10**, nr, 2, febr. 1965, p. 328–331.

Relativ la structura cristalină a oxizilor ternari ai metalelor alcaline. S-a cercetat structura compuşilor de tip $M^{I}M^{III}O_2$, în care M^{I}=Li–Cs, iar M^{III}=Al, Sc, Y, Ga, In, Tl, Au, Bi ş.a. S-a studiat de asemenea structura zincaţilor ($Na_2Zn_2O_3$ şi K_2ZnO_2), cadmiaţilor (Na_2CdO_2), mercuraţilor ($M^{I}_2HgO_2$), stanaţilor ($M^{I}_2SnO_3$), plumbaţilor ($M^{I}_2PbO_3$) etc. Structura cristalină a acestor compuşi indică o trecere netă de la structura oxizilor dubli (cum sînt, de exemplu, α-$NaTlO_2$, cristale de tip NaCl) către structura de tipul oxometalaţilor (de tip $M^{I}_2HgO_2$). S-a cercetat influenţa razelor ionice, a compoziţiei stoechiometrice şi a altor factori asupra structurii cristaline a compuşilor enumeraţi.
Hoppe, R. Chem. Zvesti, **19**, nr. 3, mart. 1965, p. 172–176.

Calculul energiei de activare pe baza principiului aditivităţii. Reacţiile hidrocarburilor. Energia potenţială a unui complex activat poate fi considerată ca o mărime aditivă care constă din energiile de legătură ale atomilor separaţi. Energia de activare este egală cu suma energiilor de rupere a legăturilor minus suma energiilor de legătură a atomilor în complexul activat (legături activate). Pe baza relaţiei liniare dintre energiile de legătură în molecule şi în complecşi activaţi se calculează energiile de activare a unor reacţii ale hidrocarburilor, constatîndu-se o bună concordanţă cu valorile experimentale. Se calculează pentru izomerizarea *cis-trans* a derivaţilor de etilenă E = 44 kcal (experimental 41,6–46 kcal), descompunerea ciclobutanului E=62 kcal (experimental 62,5 kcal), descompunerea izopropenil-ciclobutanului E=50 kcal (experimental 51 kcal).
Moin, F. B. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **161**, nr. 2, mart. 1965, p. 392–394.

Studiul electronografic al In_2O_3 amorf. Cu ajutorul metodei electronografice s-au studiat peliculele subţiri de In_2O_3, obţinute pe un suport de sticlă, din faza gazoasă, prin descompunerea termică a vaporilor de acetilacetonat de indiu în vid înaintat (1.10^{-5} mm col. Hg). Suportul de sticlă de molibden a fost încălzit la 350°C. Electronogramele obţinute arată că structurile subţiri de In_2O_3 reprezintă un amestec de două faze – amorfă şi cristalină – uneori obţinîndu-se şi faza exclusiv amorfă. Structura acestor pelicule a fost cercetată prin metoda analizei integrale a curbei experimentale de intensitate, obţinută pe baza electronogramelor. Din curba repartiţiei radiale a atomilor s-au determinat distanţele interatomice r_1=2,05 şi r_2=3,5 Å şi cifrele coordinative în prima sferă de coordinare 11,25 şi 7,5. Dispoziţia atomilor de In_2O_3 amorf este foarte compactă.
Şeftal, R. N. şi Tatarinova, L. I. Kristallografifia, **10**, nr. 2, febr. 1965, p. 205–208.

Determinarea distribuţiei masei moleculare prin fracţionare după Backer-Williams şi cromatografie de precipitare a policarbonatului. Se prezintă metoda de fracţionare după Backer-Williams, caracterizîndu-se efectele care acţionează la fracţionarea cromatografică şi indicîndu-se detalii operative şi metodice ale cromatografiei de precipitare. După ce se menţionează polimerii fracţionaţi pînă în prezent prin cromatografia de precipitare, se descrie cromatografia de precipitare a policarbonatului, respectiv aparatura şi metodica de lucru folosite. Se discută aplicarea teoriei lui Schulz asupra cromatografiei de precipitare la sistemul policarbonat–diclormetan–metanol.
Glöckner, G. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 2, febr. 1965, p. 96–102.

Spectrele în infraroşu ale compuşilor organo-germanici
Cross, R. J. şi Glockling, F. J. Organometal. Chem., **3**, febr. 1965, p. 146–155.

Neutralizarea electrică şi măsurarea mărimii particulelor de aerosoli de coloranţi
Whitby, K. T. şi Peterson, C. M. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **4**, nr. 1, febr. 1965, p. 66–72.

Parametrii electrooptici şi intensităţile benzilor de absorbţie în infraroşu ale 1,3-butadienei
Popov, E. M. şi Kogan, G. A. Opt. Spektroskopiia, **18**, nr. 3, mart. 1965, p. 377–383.

Topirea zonală a substanţelor organice agitate în zonă
Anikin, A. G. şi Dugaceva, G. M Dokl. Akad. Nauk SSSR, **161**, nr. 1, mart. 1965, p. 164–167.

CATALIZĂ

Identificarea centrilor activi în catalizatori de tip Ziegler prin reacţii de transfer şi schimb cu deuteriu. Analiza în infraroşu a polietilenei preparate în prezenţa deuteriului arată formarea a două grupe caracteristice. Banda la 2 168 cm^{-1} corespunde grupelor CH_2D, rezultînd din reacţia de transfer:

$$(Cat)\,CH_2CH_2CH_2R \rightarrow (Cat)\,D + CH_2D + \underset{D-D}{CH_2DCH_2CH_2R}$$

iar banda la 2 134 cm^{-1} se datoreşte grupelor CHD formate în reacţia de schimb al unui hidrogen de la un carbon β al catenei în creştere:

$$\underset{D-D}{(Cat)\,CH_2CH_2CH_2R} \rightarrow \underset{DH}{(Cat)CH_2CHDCH_2R}$$

Spectrele unor polimeri formaţi în prezenţa sistemelor $TiCl_4$ sau $VOCl_3$ cu Et_2AlCl sau $ZnEt_2$ şi deuteriu arată maximum de reactivitate a deuteriului pentru $Et_2AlCl/TiCl_4$, la care apar chiar şi grupe CD_2 (2 093 cm^{-1}). Cu sistemul $Et_2AlCl/VOCl_3$ reacţiile – mai ales cea de schimb – sînt reduse, iar cu Et_2Zn practic nu au loc. Se presupune că atomul metalic al agentului reducător reprezintă centrul de propagare sau că centrul catalitic este constituit de un complex bimetalic, puternic influenţat de agentul reducător.
Schindler, A. Polymer Letters B **3**, nr. 2 febr. 1965, p. 147–149.

Dehidrogenarea izopentanului pe catalizatori de aluminiu-crom-potasiu. Influenţa conţinutului de oxid de crom în catalizator. S-a variat între 1 şi 40% conţinutul în Cr_2O_3 al unui catalizator cu 2,5% K_2O; suprafaţa specifică a scăzut de la 120 la sub 60 m^2/g, greutatea specifică crescînd de la 0,73 la 1,37 g/cm^2, iar *p*H-ul extractului apos trecînd de la 9,70 la 6,40. Deshidratarea izopentanului la 550°C şi viteză volumară 1 h^{-1} arată o dependenţă a perioadei de maturare pentru reacţiile de dehidrogenare şi izomerizare de schelet de gradul de hidratare a suprafeţei. Perioada cea mai scurtă se obţine la 20% Cr_2O_3 pentru ambele reacţii (randamente după 20 min: izopentene 42,7%, izopren 0,9%, *n*-pentan 5%, hidrocarburi C_1-C_4 11,6%).
Randamentele maxime se obţin pentru izomerizarea de schelet la 15% Cr_2O_3 (6,5%), în izopren la 10% Cr_2O_3 (2,0%), în cocs la 20% Cr_2O_3 (2,4%).
Sterligov, O. D. şi Eliseev, N. A. Neftehimiia, **5**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 10–16.

Hidrogenarea catalitică a chinonelor în prezenţa catalizatorilor de platină, paladiu şi rodiu. Hidrogenarea eterogenă a unei serii de chinone, ca benzochinona, toluchinona, durochinona, naftochinona şi antrachinona, pe catalizatori de Pt, Pd şi Rh are loc cantitativ, cu formarea hidrochinonelor respective. Reacţiile acestea sînt de ordinul zero, stabilindu-se totodată că între constantele de viteză ale reacţiei de reducere a chinonelor şi potenţialele lor de oxidoreducere există o anumită legătură, redată prin relaţia: $\lg k_1/k_2 = m\,(E_1 - E_2)$, în care m reprezintă o constantă, care în cazul chinonelor studiate este egală cu 0,0005–0,0008 mV^{-1}.
Deoarece potenţialele de oxidoreducere ale substanţelor organice variază liniar cu energiile lor de conjugare, în relaţia arătată E_1 şi E_2 pot fi înlocuite cu energiile de conjugare respective τ_1 şi τ_2.
Hidrogenarea chinonelor amintite a fost efectuată la presiunea atmosferică în mediu de dioxan, valorile maxime ale constantelor de viteză înregistrîndu-se pentru catalizatorul de paladiu.
Hidekel, M. L., Polkovnikov, B. D., Taber, A. M. şi Balandin, A. A. Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Him., nr. 3, 1965, p. 542–544.

Probleme termice și materiale în încărcăturile de catalizatori
Hönig, H. Chemiker Z., **89**, nr. 2, ian. 1965, p. 45–48.

Efectul ionilor de potasiu sorbiți asupra deshidratării gelului de silice
Liverovskaia, N. V. și Kolțov, S. I. J. Fiz. Him., **39**, nr. 3, mart. 1965, p. 773–775.

Cataliza reacției de izomerizare *cis-trans* a 2-hidroxi-5-metilazobenzenului
Wettermark, G., Langmuir, M. E. și Anderson, D. G. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 3, febr. 1965, p. 476–482.

CINETICĂ

Comportarea peroxizilor de cetone în soluție. 1. Cinetica disocierii reversibile a peroxidului de 1-1'-hidroxidiciclohexil. Existența 1-hidroxi-1-hidroperoxiciclohexanului. Pe cale spectroscopică și cinetică se pune în evidență disocierea reversibilă în două trepte a peroxidului de 1,1'-dihidroxidiciclohexil în soluție de tetraclorură de carbon, cu formare finală de ciclohexanonă și peroxid de hidrogen. Se determină experimental constantele de viteză și de echilibru la 20–40°C. Energia de activare a disocierii la ciclohexanonă și 1-hidroxi-1-hidroperoxiciclohexan este 8,5 kcal/mol; cea a reacției inverse este 12 kcal/mol. Energia de activare a disocierii 1-hidroxi-1-hidroperoxiciclohexanului la ciclohexanonă și peroxid de hidrogen este 21 kcal/mol; cea a reacției inverse este 5,5 kcal/mol.
Antonovski, V. L. și Terentiev, V. A. J. Fiz. Him., **39**, nr. 3, mart. 1965, p. 621–627.

Efectul ionilor cuprici și ferici asupra oxidării fotosensibilizate a etanolului. Prezența ionilor Cu^{2+} sau Fe^{3+} (10^{-6} –10^{-3} *M*) în timpul fotooxidării etanolului apos (2–12 *M*) sensibilizate cu antrachinondisulfonat de sodiu (10^{-6} –10^{-2} *M*), la 0°C, modifică desfășurarea reacției și schimbă proporțiile relative de produse (acid acetic, acetaldehidă și peroxid). Randamentele depind de raportul concentrație sensibilizator/p_{O_2} și $[Cu^{2+}]/p_{O_2}$, de pH și de avansarea reacției, dar viteza absorbției de oxigen rămîne aproape echivalentă cu viteza absorbției luminii. Efectul principal al ionilor metalici este de a concura cu oxigenul la reoxidarea radical-ionilor semichinonici. Ionii de metal redus formați reacționează cu radicalii peroxidici și cu peroxizii, Cu^{+} reacționînd și cu oxigenul.
Cooper, H. R. și Talbot, B. M. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 507, mart. 1965, p. 506–516.

Cinetica izomerizării geometrice a butenei-2 și viteza rotației în jurul unei legături simple. Partea experimentală a studiului constă în amestecarea vaporilor de iod și cei de butenă-2 *cis* sau *trans* într-un vas de reacție de sticlă termostatat, în absența luminii, răcirea amestecului de reacție după anumite intervale de timp și analiza produșilor de reacție. În acest sistem izomerizarea *cis-trans* a butenei-2 constituie reacția cea mai rapidă și poate fi efectuată la temperaturi la care izomerizarea de poziție este neglijabilă. Izomerizarea în aceste condiții a butenei-2 a fost studiată între 410 și 520°K.
Ecuația cinetică pentru aceste reacții, în care una dintre faze constă în adiția atomilor de iod la legătura π:

$$J + Bc \underset{b}{\overset{a}{\rightleftharpoons}} Bc \cdot J \underset{c'}{\overset{c}{\rightleftharpoons}} Bt \cdot J \underset{a'}{\overset{b'}{\rightleftharpoons}} Bt + J$$

are următoarea formă:

$$-\,d(Bc)/dt = K(Bc)(J_2)^{1/2} \cdot \left[1 - \frac{Bt}{Kech(Bc)}\right]$$

Calculele au arătat că etapa determinantă de viteză a sistemului o constituie *c* sau *c'*, adică rotație în jurul unei legături simple în radicalii $Bc \cdot J$ sau $Bt \cdot J$. Pe baza valorii pentru constanta de viteză K_{abs} și a calculului estimativ al constantei de echilibru K_{ab} s-a găsit constanta de viteză pentru etapa determinantă din punct de vedere cinetic $kc = 10^{11,2} \times 10^{-3,3/\theta_s - 1}$ (în care $\theta = 2\,303\ RT$ kcal/mol).
Această cifră reprezintă valoarea maximă observată pentru o reacție chimică.
Benson, S. W., Egger, K. W., și Golden, D. M. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 3, febr. 1965, p. 468–476.

Reacția dintre SO_2 și O_2 în soluții apoase de $MnSO_4$. S-au efectuat studii experimentale pentru determinarea vitezei de reacție dintre bioxid de sulf și oxigen în soluții apoase, folosindu-se sulfat de mangan (II) drept catalizator. S-a lucrat în sistem static (concentrația în $MnSO_4$: 0–15 p.p.m.; concentrația inițială în SO_2: $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ moli/l; concentrația inițială în O_2: $0{,}3–0{,}6 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și în sistem dinamic (concentrația în $MnSO_4$: 100–10 000 p.p.m.; concentrația inițială în SO_2: $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ moli/l; concentrația în O_2: $0{,}37–0{,}77 \cdot 10^{-3}$ moli/l), la temperatura de 25°C. În ambele cazuri reacția este de ordinul zero față de SO_2 și O_2. Concentrația în $MnSO_4$ are un mare efect asupra vitezei de reacție. În sistemul static, constanta de viteză este proporțională cu pătratul concentrației în $MnSO_4$; în sistemul dinamic, constanta de viteză crește cu concentrația în $MnSO_4$, viteza de creștere devenind însă foarte mică pentru concentrații în catalizator mai mari de 500 p.p..m.
Reacția este inhibată cu ușurință de cantități foarte mici de agenți contaminanți.
Coughanov, D. R. și Kranse, F E. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **4**, nr. 1, febr. 1965, p. 61–66.

Oxidarea acetaldehidei la anhidridă acetică. Anhidrida acetică rezultă, împreună cu acidul acetic, din reacția dintre acetaldehidă lichidă și oxigen dizolvat, în prezență de ioni de metal. Randamentul în anhidridă este mult mărit cînd se conduce reacția în prezența unui diluant inert. Se propune un mecanism de oxidare catalitică a acetaldehidei la anhidridă acetică care include șapte reacții consecutive și care duce la un «model» cinetic util ca bază de proiectare de reactor. Datele obținute de la reactoare diferențiale lucrînd la 56°C au dovedit că intermediar se formează un complex—acetaldehidă-monoperacetat — care, în prezență de acetat de cobalt și cupru, se descompune cantitativ cu formare de anhidridă acetică și apă. Anhidrida acetică este deci mai degrabă un precursor al acidului acetic decît un produs secundar la descompunerea complexului acetaldehidă-monoperacetat. Prin hidroliza anhidridei acetice se formează acidul acetic.
Se discută constantele de viteză și deviațiile-standard.
Carpenter, B. Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop., **4**, nr. 1, ian. 1965, p. 105–111.

Cinetica polimerizării stirenului inițiată de *n*-butillitiu
Cubbon, R. C. P. și Margerison, D. Polymer, **6**, nr. 2, febr. 1965, p. 102–107.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cloruri complexe ale nichelului bivalent în soluții apoase. S-a stabilit, cu ajutorul metodei spectrale și al măsurătorilor de schimb anionic, existența în soluții clorhidrice de concentrații mai ridicate a unor complecși ai nichelului bivalent. Astfel, cu creșterea concentrației de acid iau naștere complecși octaedrici de forma $[NiCl \cdot 5H_2O]^+$ și $[NiCl_2 \cdot 4H_2O]$. Au fost determinate constantele de stabilitate ale unor complecși ai nichelului prezenți în soluții clorhidrice.
Morris, D. F. C., Reed, G. L., Shart, E. L., Slater, D. N. și Waters, D. N. J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, nr. 2, febr. 1965, p. 377–382.

Unele observații asupra extracției acidului azotic cu amine primare, secundare și terțiare cu catena lungă și cu compuși cuaternari de amoniu. Extracția acizilor minerali cu amine este legată în mare măsură de folosirea unor noi reactivi pentru extracție în procesele chimice legate de tehnica nucleară. S-a cercetat extracția acidului azotic din soluții apoase cu ajutorul unor amine primare, secundare și terțiare cu catena lungă și cu ajutorul azotaților cuaternari de amoniu. S-a studiat și se expune natura unor soluții benzenice de azotați de alchilamoniu și a sistemului azotat de alchilamoniu — HNO_3 — benzen, cu ajutorul spectrelor în infraroșu și al determinărilor de viscozitate și de conductibilitate. A fost pusă în evidență existența unui complex de forma $R_4N–NO_3 \cdot HNO_3$.
Scibona, G., Scuppa, B. și Zifferero, M. Energia Nucl. (Milano), **12**, nr. 2, febr. 1965, p. 85–94.

Studiul reacției dintre triclorura de titan și trietilaluminiu. Triclorura de titan și trietilaluminiul sînt folosite concomitent drept catalizatori în medii de hidrocarburi. S-a stabilit că între triclorura de titan și trietilaluminiu are loc o reacție de schimb, al cărei grad de conversie s-a determinat după conținutul de clor din faza lichidă. Această reacție decurge destul de repede chiar la temperatura de 10°C și se intensifică liniar pînă la o anumită valoare cu creșterea temperaturii, cu gradul de finețe al triclorurii de titan și cu concentrația trietilaluminiului.
S-a constatat că reacția dintre triclorura de titan și trietilaluminiu are loc și în cazul polimerizării propilenei.

Mejzlik, S., Kviz, M., Pribyl, M. și Vesely, K. Chem. Průmysl, **15** (40), nr. 2, febr. 1965, p. 85–89.

Anioniții folosiți drept sorbanți pentru bioxidul de sulf. S-a studiat la scară de laborator absorbția bioxidului de sulf pe anioniți, în funcție de durata procesului, umiditatea anionitului, viteza de trecere a gazului. S-a constatat că cele mai bune rezultate se obțin folosind anioniți puternic bazici de tip stiren-divinilbenzen și anioniți slab bazici de tip poliamină, la o umiditate relativă de 60–100%. Pînă la punctul de străpungere, absorbția SO_2 are loc practic cantitativ. Timpul de funcționare a anionitului depinde de concentrația și de viteza liniară a bioxidului de sulf. Anioniții puternic bazici de tip stiren-divinilbenzen reține de asemenea și hidrogenul sulfurat.

Krejcar, E. Chem. Průmysl, **15** (40), nr. 2, febr. 1965, p. 77–79.

Magnetism și structură moleculară. Studiu asupra complecșilor de clorură mercurică și baze organice. S-a cercetat natura legăturilor ligand – metal în complecși de clorură mercurică cu piridină, chinolină și piridine substituite. Devierile valorilor susceptibilităților magnetice, măsurate prin metoda Gouy, de la valorile obținute pe baza considerării unei stricte aditivități, au fost explicate cu ajutorul ecuației lui Van Vleck. De asemenea, a fost apreciată tăria relativă a legăturii metal – azot pentru diferiți adezivi în acești complecși prin compararea valorilor susceptibilităților lor molare cu aceea a monoaminei mercurice.

Zaveri, S. A. și Datar, M. G. Indian J. Chem., **3**, nr. 1, ian. 1965, p. 11–12.

Halogenurile niobiului și tantalului. IX. Dimetileter-, dietileter-, dimetilsulfură-, dietilsulfură- și tetrahidrotiofen – complecșii pentafluorurilor

Fairbrothers, F., Grundy, K. și Thompson, A. J. Chem. Soc., nr **1**, ian. 1965, p. 761–765.

Prepararea și proprietățile tetrafluorurii și a oxifluorurii de niobiu

Gortsema, F. P. și Didchenco, R. Inorg. Chem., **4**, nr. 2, febr. 1965, p. 182–186.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Utilizarea sapropelului în agricultură. Sapropelul (sedimentul de materii organice din lacuri și bazine) conține o cantitate mare de substanțe organice, alături de SiO_2, CaO, iod, cobalt, cupru, mangan, molibden, bor, titan și alte microelemente. Dintre substanțele organice conținute, se pot cita: celuloza, acizii fulvici, acizii humici, precum și o serie de substanțe hidrolizabile, care constituie materia primă pentru reacțiile biochimice și nutriția microorganismelor. Sapropelul conține 15–20% carbon asimilabil și 25–30% azot asimilabil. Introdus în sol în cantități de 10–20 t/ha, sapropelul cu un conținut redus de cenușă constituie un îngrășămînt organic valoros, ducînd la sporuri mari de recoltă în culturile de cartofi, porumb etc. El poate fi introdus în amestec cu îngrășămintele minerale și cu apă amoniacală. Prin conținutul său ridicat de carotină, vitamină D, B_1, B_2, B_{12} și acid folic, el servește ca adaos la furajele pentru porci, vaci și păsări.

Rubinstein, A. I. și Fomin, A. I. Zemledelie, **27**, nr. 2, febr. 1965, p. 61–67.

Cum se poate evita segregarea amestecurilor de îngrășăminte

Hoffmeister, G. Agr. Chem., **20**, nr. 2, febr. 1965, p. 42–46, 96.

ELECTROCHIMIE

Depunerea electrolitică a unor pelicule magnetice subțiri de nichel-fier-molibden. Din băi de electroliză complexate cu citrat, conținînd molibdat de sodiu, sulfat de nichel și sulfat de fier, s-au obținut depuneri de pelicule magnetice cu o grosime de 600–800 Å. S-a determinat variația proprietăților magnetice ale peliculelor în funcție de compoziția acestora, *p*H-ul soluției de electrolit și densitatea de curent. S-au obținut pelicule cu o valoare a cîmpului anizotrop de circa 1 oersted.

Freitag, W. O. și Mathias, J. S. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 1, ian. 1965, p. 64–67.

Probleme ale tehnologiei electrochimice

Schwabe, K. Chem. Tech., **17**, nr. 3, mart. 1965, p. 129–139.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Extragerea cobaltului din soluții hidrometalurgice prin extracție cu amine terțiare. Pentru a se obține date comparative referitoare la extragerea cobaltului sub formă de complex anionic $CoCl_4^{2-}$, s-au efectuat două serii de experiențe, în care concentrația ionului clor necesar formării complexului s-a realizat fie prin introducerea acidului clorhidric în soluția ce conținea cobalt, fie a clorurii de calciu. Soluțiile conțineau 0,68 g/l Co. Pentru extracție s-a folosit o soluție 0,1 *M* de amine terțiare, în petrol cu fracțiunea C_7–C_9. În cazul folosirii HCl, curba de extracție a cobaltului prezintă un maxim, în timp ce în cazul $CaCl_2$ extracția crește continuu cu creșterea concentrației în ioni clor. Din datele studiului rezultă că în domeniul concentrațiilor ridicate în ioni de clor, extracția cobaltului este considerabil mai ridicată din soluții neutre de clorură de calciu decît din cele de acid clorhidric.

Joffe, E. S. și Duşkina, L. V. Ţvet. Met., **38**, nr. 2, febr. 1065, p. 36–40.

Extracția metalelor platinice cu sărurile bazelor cuaternare de amoniu. S-a cercetat extracția metalelor platinice cu următoarele săruri ale bazelor cuaternare de amoniu: clorura de dimetilbenziloctilamoniu, clorura de dimetilbenzilalchilamoniu și clorura de dimetildialchilamoniu. S-a stabilit că în medii alcaline sau puternic acide, platina poate fi separată de toate celelalte metale platinice. În medii slab acide toate metalele platinice se extrag bine și pot fi separate de metalele nenobile.

Ghindin, J., Ivanova, S. N., Mazurova, A. A. și Mironova, L. I. J. Neorg. Him., **10**, nr. 2, febr. 1965, p. 502–506.

RADIOCHIMIE

Calcinarea deșeurilor radioactive și aspectele ei industriale. Calcinarea deșeurilor radioactive permite o importantă reducere a volumului acestora, eliminînd o serie de dificultăți legate de operațiile pentru distrugerea lor. Se arată care deșeuri pot fi calcinate și se descriu caracteristicile unor instalații de calcinare folosite pe lîngă diferite instalații; se dă schema unei asemenea instalații. Sînt prezentate date asupra eficacității sistemului de epurare a gazelor provenite de la instalația de calcinare a deșeurilor și se dau costurile estimative ale acestei operații.

Rodier, J., Leftillatre, G. și Charbonneaux, M. Énergie Nucl., **7**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 25–37.

Măsurarea radiochimică a solubilității sulfaților alcalino-pămîntoși în apă și în soluții de sulfat de sodiu. La măsurarea solubilității halogenurilor de argint în soluții de halogenuri de sodiu și azotat de argint s-a observat un minim plat în alura curbelor de solubilitate, care s-a atribuit existenței moleculelor sau agregatelor ionice de halogenură de argint. La concentrații mai mari de halogenură de sodiu sau de argint, solubilitatea crește din nou datorită formării complecșilor. Studiile similare efectuate cu $CaSO_4.2H_2O$, $BaSO_4$ (marcat cu ^{140}Ba) și $SrSO_4$ (marcat cu ^{90}Sr) în apă și soluții de sulfat de sodiu de diverse concentrații au arătat că în soluțiile saturate de sulfat de stronțiu și calciu, în apă există o cantitate relativ mare de molecule neutre sau

agregate ionice. Formarea de complecşi ai sulfaţilor alcalino-pămîntoşi cu ionii SO_4^{2-} este neglijabilă. Creşterea alurii curbelor de solubilitate la concentraţii mai mari de Na_2SO_4 se poate atribui influenţei coeficienţilor de activitate.

Lieser, K. H. Z. Anorg. Allgem. Chem., **335**, nr. 5–6, febr. 1965, p. 225–231.

CHIMIE ORGANICĂ

Polibenzilbenzeni. V. Obţinerea polibenzoilbenzenilor prin reacţie Friedel-Crafts sau Grignard. Triclorura acidului trimelitic sau tetraclorura acidului piromelitic dă prin reacţie Friedel-Crafts cu benzen sau omologi numai ftalidele substituite (5- sau 6-aroil-3,3-diarilftalide, acid dibenzoilbenzendicarboxilic etc.). Reacţia Grignard decurge incomplet: din triclorura acidului trimetilic se obţine acid 4-benzoilftalic, iar clorura de 2,5-dibenzoilbenzoil este transformată în acid dibenzoilbenzoic.

Drechsler, G. şi Heidenreich, S. J. Prakt. Chem., **27**, nr. 3–4, febr. 1965, p. 152–170.

Reacţiile compuşilor organo-aluminici cu cetonele. Trietilaluminiul reacţionează cu dietilcetona pentru a da produse de adiţie (trietilcarbinol, 40–70%), de reducere (3-pentanol, 37–7%) şi de enolizare (23–15%). Randamentul în produsele de adiţie creşte, iar cel în produse de reducere scade pe măsură ce raportul trietilaluminiu/cetonă creşte de la 0,25 la 4, sau se coboară temperatura de la 25 la 0°C. Cu diizopropilcetona, trietilaluminiul şi clorura de dietilaluminiu dau numai produse de reducere (pînă la 99%). Diclorura de etilaluminiu nu reacţionează cu diizopropilcetona pînă la temperaturi de 100°C.

Pasynkiewicz, S. şi Sliwa, E. J. Organometal. Chem., **3**, nr. 2, febr. 1965, p. 121–128.

Bromcianul ca agent de acilare. La reacţia acidului salicilic sau *p*-hidroxibenzoic cu CNBr în acid acetic, la reflux, se degajă cantitativ CO_2, iar produsele de reacţie, pe bază de spectru IR şi RMN, ca şi prin comparare cu probe sintetice, sînt acidul acetilsalicilic şi *p*-acetoxibenzoic. La efectuarea reacţiei dintre *p*-hidroxibenzoat de sodiu şi CNBr în alţi acizi, ca acidul propionic, butiric şi izobutiric, în mai puţin de 15 min se obţin acilderivaţii corespunzători, cu bune randamente.

Thyagarajan, B. S. şi Rajagopalan, K. Tetrahedron Letters, nr. 12, mart. 1965, p. 729–731.

Compuşi organo-fosforici. IV. Reacţia l-alchinelor cu pentaclorura de fosfor şi o cale nouă la 1,2-alcadiene. Studiindu-se reacţia dintre unele l-alchine (1-decină, l-octină, l-hexină şi 1,5-hexadiină) cu pentaclorura de fosfor s-a constatat că rezultă complecşi ionici care, ca şi diclorurile, esterii dietilici şi acizii corespunzători, sînt compuşi mai mult alilici decît vinilici. Această transpoziţie prototropică pare să fie primul exemplu al unei asemenea schimbări, care are loc ca rezultat al adiţiei unui reactiv electrofil la o triplă legătură.

Hidroliza complecşilor rezultaţi duce la acizi 2-clor-2-alchenilfosforici, care, cu hidroxizi alcalini, la cald, se descompun cu formare de 1,2-alcadiene, ioni de clorură şi ioni de fosfaţi. Reacţiile l-alchină → acid 2-clor-2-alchenilfosforic → 1,2-alcadienă reprezintă o nouă metodă pentru efectuarea acestei izomerizări.

Meisters, A. şi Swan, J. M. Australian J. Chem., **18**, nr. 2, febr. 1965, p. 154–162.

Sinteza diclorgalanului $HGaCl_2$. Pe baza reacţiei dintre trimetilsilan cu cantităţi echimoleculare de triclorură de galiu la −20°C s-au obţinut trimetilclorsilan şi diclorgalan:

$$(CH_3)_3SiH + GaCl_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCl + HGaCl_2$$

Acesta din urmă se separă din amestecul de reacţie sub formă de cristale incolore (randament aproximativ 95%), solubile la temperatură joasă, fără descompunere într-o serie de dizolvanţi, ca benzenul, ciclohexanul şi eterul dietilic. Determinări ale masei moleculare prin metoda crioscopică indică o structură dimeră a diclorgalanului în benzen. La temperatura obişnuită această substanţă nu este perfect stabilă, iar la temperatura de topire (29°C) se descompune parţial cu degajare de hidrogen. Încălzit la 150°C, diclorgalanul se descompune cantitativ în hidrogen şi clorură de galiu.

Prin introducerea de trimetilamină în soluţia benzenică de $HGaCl_2$ se separă un aduct cristalin incolor, $HGaCl_2 . N(CH_3)_3$, care se topeşte la 70°C şi prezintă o stabilitate mai mare decît diclorgalanul iniţial.

Schmidbauer, H., Findeiss, G. şi Gast, F. Angew. Chem., **77**, nr. 4, febr. 1965, p. 170.

O nouă sinteză a sărurilor de piriliu prin condensarea oximetilencetonelor cu cetone. S-a efectuat condensarea oximetilenciclohexanonei cu o serie de metilcetone alifatice, aromatice şi heterociclice în prezenţă de acid percloric 70%, obţinîndu-se pe această cale percloraţii de 5,6,7,8-tetrahidrobenzpiriliu respectivi. Aceştia, prin tratare cu amoniac, se transformă, cu randamente apreciabile, în 5,6,7,8-tetrahidrochinolinele respective, greu de obţinut pe altă cale.

Practic, condensarea are loc prin încălzirea reactanţilor timp de 15–30 min în soluţie de acid acetic pe baie de apă sau la temperatura obişnuită timp de cîteva ore. Pe această cale s-a obţinut din oximetilenciclohexanonă şi acetonă percloratul de 2-metil-5,6,7,8-tetrahidrobenzpiriliu (randament 32%). Prin înlocuirea acetonei cu acetofenonă s-a obţinut percloratul de 2-fenil-5,6,7,8-tetrahidrobenzpiriliu (randament 23%), iar în cazul ciclohexanonei, percloratul de octahidroxantiliu (randament 54–55%).

Structura sărurilor obţinute a fost stabilită prin analiză elementară şi cu ajutorul spectrelor IR.

Dorofeenko, G. N. şi Junghietu, G. I. J. Obsc. Him., **35**, nr. 3, mart. 1965, p. 589–590.

Reacţia fluorului cu piridina. Introducîndu-se la −80°C un curent de fluor diluat cu azot într-o soluţie de piridină în $CFCl_3$ se formează, în condiţii absolut anhidre, un precipitat incolor, avînd compoziţia F_2Py, şi care se poate separa de amestecul de reacţie prin filtrare la temperatură scăzută.

Această substanţă prezintă stabilitate pînă la −2°C. Peste această temperatură are loc o descompunere relativ rapidă, cu formarea unei substanţe uleioase de culoare brun-roşcată, care conţine, printre altele, 2-fluorpiridină. F_2Py are caracter puternic polar şi poate fi redată prin formula $[PyF]^+F^-$, sextetul de electroni al cationului de fluor fiind stabilizat de perechea de electroni liberi ai azotului piridinei. Pe baza acestei structuri se explică majoritatea proprietăţilor fizice şi chimice ale acestei combinaţii, printre care şi insolubilitatea ei în $CFCl_3$ nepolar şi solubilitatea în CH_3CN.

Simons, I. H. Z. Chem., **5**, nr. 2, febr. 1965, p. 64.

Randamentul sintezei metanolului din amestecuri de $CO+CO_2+H_2$ de diferite compoziţii. Pe baza datelor termodinamice s-au stabilit ecuaţiile constantelor de echilibru ale reacţiei de reducere a CO_2 la CO şi ale reacţiei de sinteză a metanolului. S-au calculat randamentele teoretice posibile în cazul sintezei metanolului din diferite amestecuri de $CO+CO_2+H_2$. Se dau tabele şi diagrame privitoare la randamentul sintezei metanolului pe catalizator de cupru (activat cu oxizi de zinc şi de aluminiu) la temperatura de 260°C, presiunea de 250 atm şi la proporţii variabile de $CO:CO_2:H_2$.

Kotowski, W. Przemysl Chem., **42**/2, nr. 2, febr. 1965, p. 66–71.

Adiţia hidrurii de diizobutilaluminiu la alchenilacetilene

Markova, V. V., Kormer. V. A. şi Petrov, A. A. J. Obsc. Him., **35**, nr. 3, mart. 1965, p. 447–450.

Cercetări cu anhidridă acetică radioactivă. III. Examinarea reacţiilor de schimb ale grupei aril din derivaţii acizilor carboxilici cu anhidridă acetică

Ötvös, L., Dutka, F. şi Tüdäs, H. Acta, Chim. Acad. Sci. Hung., **43**, nr. 1, 1965, p. 53–61.

Descompunerea termică a peroxizilor de aroil în prezenţa unor acceptori de electroni

Hall, C. D. Chem. Ind. (London), nr. 9, febr. 1965, p. 384–385.

Primii triradicali stabili

Neiman, M. B., Rozantev, E. G. şi Golubev, V. A. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1965, p. 548–550.

PETROCHIMIE

Izolarea de acizi izoprenoizi dintr-un țiței de California. Printr-o serie de operații (distilare fracționată, aduct cu tiouree, cromatografie de gaze și cristalizarea derivaților solizi), din acizii naftenici ai unui țiței de California au fost izolați patru acizi aciclici de structură izopenoidică: acid 2,6,10-trimetilendecanoic, 3,7,11- trimetildodecanoic, 2,6,10,14-tetrametilpentadecanoic și 3,7,11,15-tetrametilhexadecanoic. Acizii nu prezintă rotație optică. Structura a fost confirmată prin analiza spectrală și prin comparare cu acizi sintetici obținuți de la farnesol (acid C_{14}) și fitol (acizi C_{19} și C_{20}).

Cason, J. și Graham, D. W. Tetrahedron, **21**, nr. 3, mart. 1965, p. 471–483.

Dezalchilarea hidrocarburilor aromatice. Amestecuri de hidrogen și diferite hidrocarburi aromatice alchilate au fost trecute de-a lungul axului unui reactor conținînd un filament incandescent. Reacția principală este dezalchilarea aproape completă cu benzen (respectiv naftalină), ca produs principal, și mici cantități de hidrocarburi parțial dezalchilate. Au loc și reacții secundare complexe, ducînd la ciclizare cu formare de inden, naftalină și cuplare cu formare de bifenil și bibenzil. Randamentul în benzen (respectiv naftalină) este 43% la toluen, 43–44% la xileni, 76% la etilbenzen, 96% la cumen, 73,6% la metilnaftalină etc. Dezalchilarea amestecurilor industriale duce la 30–70% produse lichide, cu 15–40% benzen și 10–60% naftalină. Experiențe pe scară mare cu toluen la temperaturi ale filamentelor de 1 200°C au permis precizarea tipului de reactor și a parametrilor.

Harrisson, R. J., Brooks, J. D. și Mc. G. Bowling, K. J. Appl. Chem., **15**, nr. 2, febr. 1965, p. 84–91.

Obținerea α-olefinelor superioare cu structură normală prin conversia catalitică a parafinelor. Dintr-o serie de catalizatori de cracare catalitică industriali sau preparați special (silicați de aluminiu, toriu, zirconiu, magneziu, wolframați, oxizi de aluminiu, sulfuri metalice etc.), randamentele maxime în α-olefine normale din parafine se obțin cu silicagel pur și cu silicagel tehnic, modificat cu Na_2SO_4 (0,020–0,030 mval Na^+/g). Cracarea unor fracțiuni parafinice 200–300°C la 500°C, cu viteza volumară 1,0 h^{-1}, se face cu o adîncime a transformării de 30%. Fracțiunea lichidă 40–140°C conține 95,2% olefine, cu 0,9% alchilaromatice, 2,5% diene și cicloalchene și 1,4% parafine. Dintre hidrocarburile nesaturate 94,7% sînt α-olefine. Silicagelul modificat cu NaOH sau $Ca(OH)_2$ izomerizează α-olefinele; calcinarea la 700°C reduce capacitatea de izomerizare, în timp ce tratarea cu vapori de apă o activează.

Kaliko, M. A., Pelevina, R. S., Pervușina, M. N. și Fedotova, T. V. Neftehimiia, **5**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 24–32.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Acizi sulfonici alifatici înalt moleculari. IV. Sulfonarea α-olefinelor neramificate cu SO_3. Prin reacția α-olefinelor C_{11}–C_{16} în dizolvanți stabili (derivați halogenați și, mai ales, SO_2 lichid), cu SO_3 în raport molar 1:1, sub răcire, se formează amestecuri complexe. După îndepărtarea dizolvantului și dizolvarea în apă, cristalizează 4–16% sulfone, iar din apă se mai pot izola substanțe uleioase, necristalizabile, neutre, cu structură de asemenea de sulfone, al căror randament total atinge 24–28%. Produsul principal sînt acizii sulfonici, randamentul în acizi nesaturați fiind 52–55%. Are loc izomerizarea dublei legături, compoziția procentuală a acidului dodecen-1-sulfonic obținut în SO_2 lichid fiind $\Delta^{1,2}11, \Delta^{2,3}40, \Delta^{3,4}30, \Delta^{4,5}10, \Delta^{5,6}4, \Delta^{6,7}1$. La folosirea CH_2O_2 sau la sulfonarea cu SO_3-dioxan, se obțin 81–87% $\Delta^{2,3}$.

Püschel, F. și Kaiser, C. Chem. Ber., **98**, nr. 3, mart. 1965, p. 735–742.

Oxidarea hidrocarburilor parafinice normale cu aer în mediu alcalin-apos. Trei hidrocarburi parafinice au fost supuse procesului de oxidare cu aer în mediu alcalin-apos: *n*-decanul, *n*-dodecanul și *n*-tetradecanul. În aceste condiții se obțin acizii monocarboxilici respectivi cu un adaos redus de combinații bifuncționale acide (10–15% mol). Produsele neutre de oxidare, alcoolii, aldehidele și cetonele, apar într-o proporție de 3% mol.

Energiile de activare pentru procesul de oxidare a celor trei hidrocarburi parafinice se ridică la 30 kcal/mol pentru *n*-decan, 27,1 kcal/mol pentru *n*-dodecan și 24,3 kcal/mol pentru *n*-tetradecan.

Datele experimentale au arătat că, o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă, scade sensibil temperatura la care are loc oxidarea. Acest lucru se explică nu numai prin probabilitatea mărită a atacului atomului de carbon de către molecula de oxigen, dar și prin micșorarea energiei de activare a procesului de oxidare în cazul unor lanțuri mai lungi de atomi de carbon.

Potiokin, V. M. și Proskuriakov, V. A. J. Prikl. Him., **38**, nr. 3, mart. 1965, p. 627–632.

Modificările chimice ale acizilor grași sintetici în procesul industrial de rectificare. După cum se știe, modificările chimice care însoțesc procesul fizic de rectificare duc la pierderi însemnate de acizi grași tehnici, micșorează calitatea acestora și înrăutățesc eficacitatea economică a procesului industrial global. Studiul întreprins pe o instalație industrială de rectificare a arătat că viteza și profunzimea transformărilor chimice nedorite depind mai ales de timpul de menținere a acizilor grași la temperatură ridicată. De aceea, pentru micșorarea pierderilor de acizi la rectificare este necesară ridicarea apreciabilă a duratei de rectificare. În acest scop, cantitatea de căldură maximă se furnizează materiei prime la introducerea în coloană, menținînd-o la ~ 320°C un timp scurt (3–8 min). Astfel, procesele de descompunere termică au fost reduse de circa două ori.

Mankovskaia, N. K., Junba, A. S., Gruşevenko, V. I., Triandafilidi, I. G., Sterhova, L. N., Pigulskaia, R. I. și Mitelman, B. I. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 2, febr. 1965, p. 24–27.

Oxidarea catalitică și amonoliza oxidativă a propilenei pe wolframați de bismut

Kalcin, I. K., Galperin, E. L., Bobkov, S. S. și Margolis, L. I. Neftehimiia, **5**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 111–117.

Mecanismul reacției catalitice de oxidare parțială și amonoliză oxidativă a propilenei în prezență de MoO_3–Bi_2O_3

Gelbstein, A. I., Stroeva, S. S., Kulkova, N. V., Bakși, I. M. și Lapidus, V. L. Neftehimiia, **5**, nr. 1, ian.-febr. 1965, p. 118–125.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Sinteze de polimeri noi prin acilarea trifenilaminei. Prin condensarea trifenilaminei cu clorurile acizilor dicarboxilici în prezența clorurii de zinc la 25°C și a clorurii de aluminiu la 5°C, se obțin polimeri liniari, solubili. Diferența dintre temperaturile de condensare în cazul celor două cloruri amintite se datorește faptului, că, în prezența clorurii de aluminiu, la peste 5°C trifenilamina se descompune. Polimeri asemănători au fost obținuți de asemenea prin condensarea trifenilaminei cu fosgen, clorură de tionil și diclormetan. Folosind drept componentă acidă clorura de sebacil, reacția de condensare a fost realizată la temperatura camerei timp de 15 ore, obținîndu-se un polimer cu o masă moleculară de 2 500 și cu un randament de 34%. În cazul clorurii de adipil, reacția are loc la aceeași temperatură, în prezența clorurii de zinc, timp de 8 ore, obținîndu-se un polimer cu o masă moleculară mai mică și cu un randament de 48%.

La aceste reacții, substituția decurge în poziția para la două nuclee benzenice ale trifenilaminei. Substituția la cel de-al treilea nucleu are loc numai în prezența clorurii de aluminiu, obținîndu-se astfel polimeri reticulați, ceea ce se poate evita însă prin modificarea condițiilor de reacție.

Fox, C. J. și Johnson, A. L. Makromol. Chem., **82**, mart. 1965, p. 53–59.

Polimerizarea și copolimerizarea iodurii de vinil. S-a studiat procesul de polimerizare și copolimerizare a iodurii de vinil, despre care — spre deosebire de alte halogenuri de vinil — se găsesc puține date din literatura de specialitate. Polimerizarea s-a efectuat la tempe-

raturi joase (60°C) în soluţie de tiosulfat de sodiu, folosind azodiizobutironitrilul ca iniţiator. Polimerul obţinut este alb, dar sub acţiunea luminii se închide la culoare. Este solubil în tetrahidrofuran, ciclohexanonă şi piridină, insolubil în benzen, toluen, decalină, dioxan, tetraclorură de carbon şi *m*- şi *p*-xilen. Masa moleculară este de circa 4 500. S-a cercetat de asemenea copolimerizarea iodurii de vinil cu stirenul, obţinîndu-se următorii parametri de copolimerizare: r_1 (iodură de vinil) = 0,145 şi r_2 (stiren) = 7,0. Iodura de vinil se poate copolimeriza şi cu acrilonitrilul, metacrilatul de metil şi anhidrida maleică.

Braun, D. şi Seelig, E. Kolloid. Z., **201**, nr. 2, febr. 1965, p. 111–116

Polimerizarea δ-valerolactonei şi obţinerea de derivaţi termostabili din poliesterii ei. Folosindu-se iniţiatori care au atomi de hidrogen activi în molecula lor, ca, de exemplu, etilenglicolul sau etanolamina, s-a studiat polimerizarea δ-valerolactonei, stabilindu-se că energia de activare a acestei reacţii este de 6,4 kcal/mol.
Polimerul obţinut cu aceşti iniţiatori reprezintă un poliester cu două grupe hidroxilice marginale la ambele capete ale lanţului polimer. Prin încălzirea poliesterului peste 200°C, acesta se descompune cu formarea monomerului iniţial, care se poate recupera integral prin distilare la presiune redusă. Pentru a-i conferi stabilitate termică, grupele hidroxil terminale ale poliesterului au fost protejate prin acilare cu anhidridă acetică.
Se analizează influenţa acizilor şi bazelor asupra vitezei de polimerizare şi se discută mecanismul acestei reacţii.

Saotome, K., Kodaira, Y. Makromol. Chem., **82**, mart. 1965, p. 41–52.

Răşini hidrocarbonate, o nouă clasă de răşini de turnare pe lîngă răşinile expoxidice şi poliesterice nesaturate. Se descrie obţinerea unei răşini hidrocarbonate de turnare pornind de la o polibutadienă. Viscozitatea răşinii a fost micşorată prin diluare cu agenţi de reticulare reactivi, de exemplu stiren sau viniltoluen. Întrucît, datorită dublelor legături reactive, copolimerizarea are loc de-abia la 140–180°C, s-au ales drept peroxizi organici necesari iniţierii peroxidul de dicumil sau de diterţiarbutil, care au cea mai mare viteză de descompunere în acest domeniu de temperatură. Răşina se caracterizează prin bune calităţi electrice şi mecanice, stabilitate chimică, mai ales faţă de acizi, stabilitate termică etc. Analog răşinilor poliesterice, şi la răşinile hidrocarbonate se pot varia proprietăţile prin întărire cu fibre de sticlă, mărindu-li-se astfel în mod considerabil spectrul de utilizări.

Lorkowski, H. J. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 1, ian. 1965, p. 1–3.

Date noi asupra reacţiei celulozei cu oxizi de azot. În lucrare se analizează rolul apei în reacţiile de transformare a celulozei sub influenţa oxizilor de azot. Pentru a ajunge la condiţii anhidre s-a folosit drept agent de uscare pentaoxid de fosfor sau perclorat de magneziu. Dacă în absenţa unor agenţi de uscare are loc numai oxidarea selectivă a grupei alcoolice primare pînă la carboxiceluloza respectivă, în prezenţa acestora se realizează şi reacţia de esterificare cu formare de nitraţi de celuloză. Se observă o creştere a conţinutului de azot în celuloza transformată pe măsura creşterii raportului $P_2O_5 : N_2O_4$. Astfel, pentru un raport $P_2O_5 : N_2O_4 = 50:15$ se obţine dinitratul de celuloză, iar pentru un raport 200:15, trinitratul de celuloză. Este interesant de remarcat faptul că formarea nitroesterilor de celuloză este în directă legătură cu cantitatea de agent reducător din mediul de reacţie şi independentă de timpul de reacţie sau cantitatea de oxizi de azot introduşi.

Kuzneţova, Z. I., Ivanova, V. S. şi Şorîghina, N. N. Izv. Qkad. Nauk SSSR, Ser Him., nr. 3, 1965, p. 557–559.

Proprietăţile fotosensibilizatoare ale polimerilor organici policonjugaţi

Hutareva, G. V., Brin, G. P., Davîdov, B. E., Krenţel, B. A. şi Krasnovski, A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **165**, nr. 2, mart. 1965, p. 399–402.

Polimerizări prin radicali liberi cu iniţiatori care se descompun rapid

Bamford, C. H. Polymer, **6**, nr. 2, febr. 1965, p. 63–76.

COLORANŢI

Sinteza de săruri de diazoniu din sulfinilimide şi săruri de nitrozil. Percloratul sau hexacloroantimoniatul de nitrozil reacţionează cu sulfinilimidele aromatice, în dicloretan, la −10 . . . 0°C, cu formarea sărurilor de diazoniu corespunzătoare şi de bioxid de sulf. Randamentele sînt înalte (*p*-nitrofenil 93%, *m*-nitrofenil 94%, *p*-clorfenil 99%). Percloraţii de diazoniu, fiind foarte explozivi, nu au fost izolaţi, ci cuplaţi în soluţie metanolică cu β-naftol la coloranţi azoici.

Bott, K. Angew. Chem., **77**, nr. 3, febr. 1965, p. 132.

Metodă pentru evaluarea obiectivă a culorilor obţinute cu dispersii de pigmenţi de indantronă şi 3,3-diclorindantronă pe baza valorilor de reflexe relative în funcţie de proprietăţile grad de dispersie — distribuţie ale coloranţilor. Se discută o metodă de evaluare cu ajutorul căreia se pot prezenta culorile obţinute cu dispersii de pigmenţi de indantronă şi 3,3-diclorindantronă prin curbe obţinute pe baza valorilor relative de reflexie ale acestora. De asemenea se prezintă rezultatele cercetărilor asupra corelaţiilor dintre valorile gradului de alb, respectiv valorile de reflexie ale culorilor, şi valorile D_k ($x\mu - y\mu$) ale coloranţilor respectivi şi concluziile principiale la care s-a ajuns.

Löring, A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **43**, nr. 1, 1965, p. 73–87.

COROZIUNE

Nucerit — un nou email pentru solicitări mecanice şi termice ridicate în construcţii chimice. A fost elaborat un nou tip de email, a cărui structură, în urma cristalizării, trece din forma vitrifiată într-o formă de tip ceramic. Structura obţinută în urma devitrifierii este mai fină şi mai uniformă, apropiată prin caracteristici de cea a porţelanului. Aplicarea «Nuceritului» se face la temperaturi ridicate (pînă la 750 °C). Stratul este caracterizat printr-o rezistenţă mecanică şi termică ridicată. «Nuceritul» poate fi utilizat cu succes în construcţia de utilaj chimic destinat funcţionării la temperaturi ridicate, construcţia de turbine etc.

Scharbach, H. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 1, ian. 1965, p. 20–23.

Coroziunea tuburilor şi conductelor din aliaje datorită apei de mare poluate

Rowlands, J. C. J. Appl. Chem., **15**, nr. 2, febr. 1965, p. 57–63.

Adsorbţia pe oţel a inhibitorilor de coroziune aminici, monomeri şi polimeri

Annand, R. R. şi Hurd, R. M. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 2 febr. 1965, p. 138–144.

MEDICAMENTE

Dicloxacilină — o nouă penicilină orală, stabilă la acizi şi la penicilază. Cercetări efectuate au arătat că monohidratul 3-(2,6-diclorfenil)-5-metil-4-izoxazoil-penicilină-Na (cu numele, probabil, de Dicloxacilină) poate fi considerată o penicilină orală, stabilă la penicilază şi la acizi, cu o activitate antibacterică similară oxacilinei şi cu o resorbţie superioară cloxacilinei şi oxacilinei. Corelarea activităţii sale antibacterice cu concentraţiile în substanţă activă realizabile in vivo îi asigură un domeniu de indicaţii analog oxacilinei; niveluri mai ridicate în ser dovedesc însă o siguranţă terapeutică mai mare.

Naumann, P. şi Kempf, B. Arzneim.-Forsch., **15**, nr. 2, febr. 1965, p. 139–145.

Substanţe neurotrope şi psihotrope. II. Morfantridina şi derivaţii ei. O nouă sinteză a propazinei. În cadrul cercetărilor pentru noi produşi antihistaminici, s-a efectuat o nouă sinteză a propazepinei, un puternic agent antihistaminic şi anestezic. Astfel, prin ciclizarea *o*-formamidodifenilmetanului cu un amestec de acid polifosforic şi oxiclorură de fosfor s-a obţinut morfantridina, care furnizează prin reducere 5,6-dihidroderivatul respectiv, un intermediar în sinteza propazepinei.
Se descrie obţinerea 6-metil- şi 6-fenilmorfantridinei, a 5,6-dihidroderivaţilor corespunzători şi a propazepinei 6-fenil-substituite. Acest preparat are o activitate neurotropă similară

cu propazepina. El prezintă in vitro o acţiune tuberculostatică apreciabilă.

Jílek, J. O., Pomykáček, J., Svótek, E., Seidlová, V., Rajšner, M., Pelz, K., Hoch, B. şi Protiva, M. Collect. Czech. Chem. Commun, **30**, nr. 2, febr. 1965, p. 445–462.

Fabricarea unor noi derivaţi ai sulfonamidelor. Recent au fost introduse în practica medicală trei noi clase de sulfonamide, şi anume: *1)* sulfonamidele cu acţiune lentă; *2)* agenţii hipoglicemici şi *3)* diureticii orali. Din prima clasă fac parte preparatele de tipul acidului 4-di-11-propil-sulfamoilbenzoic şi sulfametoxidiazina, din a doua clasă fac parte agenţii de tipul carbutamidei şi tolbutamidei, iar din ultima clasă fac parte preparatele de tipul acetazolamidei, derivaţilor acilici ai disulfonamidoacilanilidelor substituite, precum şi dioxizii de benzotiadiazină (clorotiazidă, hidro- şi bendroflumetiazida).
Se prezintă procedeele de fabricare a noilor sulfonamide din clasa dioxidului de benzotiadiazină cu referire la literatura de brevete respectivă.

Phillips, M. A. Manuf. Chem., **36**, nr. 2, febr. 1965, p. 37–39.

Fenazine. VI. Sinteza unor 2-aminofenazine şi 2-aminocarboxi-fenazinsulfonamide

Herbert, R. B. şi Holliman, F. G. Tetrahedron, **21**, nr. 3, mart. 1965, p. 663–676.

LACURI ŞI VOPSELE

Despre aplicarea copolimerului ulei de ricin — ciclopentadienă — inden la vopselele anticorosive. Se descriu cercetările întreprinse pentru realizarea copolimerului ulei de ricin — ciclopentadienă (respectiv diciclopentadienă) — inden. S-a urmărit influenţa concentraţiilor reactanţilor, a temperaturii şi a duratei asupra rezistenţei la umflare şi proprietăţilor mecanice ale filmelor. Un copolimer obţinut din 20% diciclopentadienă, 20% inden şi 60% ulei de in s-a dovedit foarte adecvat pentru a fi utilizat în vopsele anticorosive pentru industria minieră, cocserii şi siderurgie. Se dă o descriere mai amplă a proprietăţilor şi aplicaţiilor acestui polimer.

Sonntag, F. Fette. Seifen. Anstrichstoffe, **67**, nr. 2, febr. 1965 p. 101–109.

Relaţii între concentraţia volumului de pigment şi proprietăţile unui film colorat. Noţiunea de concentraţie în volum de pigment, adică raportul dintre volumul pigmentului şi al umpluturii şi volumul total de substanţe solide, este folosită la aprecierea unei pelicule uscate, ca şi noţiunea de concentraţie critică în volum de pigment, care indică starea echilibrului spaţial între pigmenţi, substanţe de umplutură şi lianţi din filmul uscat. Raportul dintre aceste două concentraţii, notat printr-un factor de stare *f*, exprimă raportul pigment/liant.
S-a examinat un sistem de vopsea cu conţinut constant de volum de solide şi un grad de dispersie constant, urmărindu-se influenţa variaţiei concentraţiei în volum de pigment asupra unor proprietăţi ale filmului. De asemenea, s-a studiat influenţa dizolvanţilor reziduali asupra calităţilor filmului. S-a constatat că retenţia dizolvanţilor influenţează mult proprietăţile filmului şi depinde de concentraţia în volum de pigment.

Walter, A. Farbe Lack, **71**, nr. 4, apr. 1965, p. 263–272.

Probleme referitoare la dispersia pigmenţilor în prezenţă de substanţe peliculogene şi superficial active. La dispersare, între pigmenţi şi lianţi se formează forţe de schimb deosebit de intense; procesul fundamental este descompunerea particulelor de pigment prin peptizarea şi stabilizarea lor completă.
Posibilităţile de raţionalizare a proceselor de frecare au fost cercetate pe două căi diferite: *1)* folosindu-se formulări de paste ce conţin cantităţi optime de agent peliculogen şi dizolvant (în acest caz substanţa peliculogenă este considerată a fi un agent activ de suprafaţă); *2)* folosindu-se agenţi activi de suprafaţă cu molecule mici, care accelerează procesul de frecare. Cercetările procesului de dispersie au fost efectuate în cazul negrului de fum şi bioxidului de titan în soluţii de răşini alchidice pe bază de pentaeritrită drept agent peliculogen. S-au urmărit dependenţa rezistenţei structurale a pastelor de negru de fum şi de bioxid de titan de concentraţia agentului peliculogen, precum şi influenţa unor agenţi activi de suprafaţă cu molecule mici asupra proprietăţilor de negru de fum şi de bioxid de titan care conţin agentul peliculogen.
Pe baza indicaţiilor experimentale au fost formulate reţete noi, raţionale, de pastă de pigmenţi, care au permis intensificarea procesului de frecare a pigmenţilor în unele întreprinderi.

Tschupejev, M. A. şi Trapeznicov, A. A. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 2, febr. 1965, p. 122–124.

Obţinerea albului de titan prin oxidarea tetraclorurii de titan

Blechta, V. Chem. Prûmysl, **15** (40), nr. 2, febr. 1965, p. 65–67.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Influenţa apei asupra agregării Aerosolului OT în toluen. Agregarea unui material ionic, sulfosuccinat de di-2-etilhexil-sodiu (Aerosol OT) în toluen, a fost examinată prin dispersia luminii şi osmometrie termoelectrică. Au fost observate discrepanţe între cele două mase moleculare (M_N şi M_W), care se datoresc unor mici cantităţi de apă solubilizate de agentul activ de suprafaţă. Apa formează iniţial un număr relativ mic de agregate foarte mari care se dezintegrează pe măsura îmbătrînirii soluţiei pînă ce la echilibru cele două valori ale masei moleculare corespund. Se sugerează că discrepanţe similare observate pentru materiale tensioactive neionice în medii neapoase se datoresc de asemenea unor impurităţi solubilizate.

Corkill, J. M. Goodman, J. F. şi Walker, T. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 507, mart. 1965, p. 589–593.

Agenţi de suprafaţă neionici pe bază de produşi de condensare ai nonilfenolului cu oxidul de etilenă. Dintre alchilfenolii utilizaţi pentru fabricarea agenţilor de suprafaţă, nonilfenolul constituie o materie primă accesibilă şi ieftină. Produşii de condensare ai nonilfenolului cu oxidul de etilenă prezintă calităţi excelente de spălare, umectare şi dispersare, stabilitate termică şi chimică ridicată, compatibilitate bună cu săpunurile şi agenţii cationici şi anionici, comportare bună în apă dură şi toxicitate redusă.
Se prezintă o serie de consideraţii asupra metodelor de obţinere a acestor produşi cu referire la efectul raportului molar nonilfenol-oxid de etilenă asupra proprietăţilor lor (solubilitate, putere de spălare, spumare, emulsionare, umectare). Se indică, de asemenea, principalele domenii de utilizare a acestor agenţi neionici.

Ainscow, R. V. Manuf. Chem., **36**, nr. 2, febr. 1965, p. 44–46.

FIBRE SINTETICE

Fenomene de îngălbenire şi degradare a ε-caprolactamei şi policaprolactamei. II. Cercetări asupra ameliorării stabilităţii termooxidative a policaprolactamei. Stabilitatea termooxidativă a fibrelor de poliamide poate fi îmbunătăţită printr-un tratament special. Un procedeu deosebit de potrivit constă în tratarea fibrelor cu un preparat conţinînd $CuSO_4$ în concentraţie optimă 0,1–0,2%. După etirare, faţă de firele netratate, după tratare termooxidativă se observă o mult mai redusă modificare a rezistenţei, a viscozităţii soluţiei şi a gradului de alb. Efectul de stabilizare este rezistent la spălare, iar proprietăţile fizico-chimice nu sînt influenţate. Se presupune o formare de complex la grupele aminice finale. Stabilitatea termooxidativă este de asemenea influenţată de structură şi de tratament hidrotermic.

Roth, W., Schroth, R. Faserforsch. Textiltech., **16**, nr. 2, febr., 1965, p. 68–72.

Anabazina — un nou agent de întărire a răşinilor epoxi. Se cunosc două clase de agenţi de întărire pentru răşinile epoxi, aminele şi anhidridele acizilor, primele folosindu-se mai ales pentru întărirea la rece, celelalte la cald, şi anume la temperaturi de pînă la 220°C. După ce se analizează dezavantajele folosirii aminelor ca agenţi de întărire la rece, se descriu folosirea unui nou agent de întărire — anabazina — şi calităţile compoziţiilor obţinute pe baza acestuia. Anabazina, alcaloidul principal al plantei *Anabasis aphylla*, este o α-piperidil-β-piridină, care se obţine în stare pură din sulfatul de anabazină tehnic (soluţie 30%).

S-a încercat comportarea diferitelor compoziţii pe bază de răşină epoxi ED-6, dibutilftalat (folosit drept plastifiant) şi anabazină, conţinutul acesteia din urmă variind între 20 şi 26%. Timpul necesar întăririi, care depinde de cantităţile de plastifiant şi agent de întărire, a variat între 48 şi 50 de ore. S-a constatat că durata de întărire influenţează sensibil rezistenţa lipiturilor obiectelor de oţel cu aceste răşini, o creştere a timpului de întărire avînd drept urmare o creştere a rezistenţei. În cazul întăririi la cald, durata acesteia scade, ceea ce are o influenţă negativă asupra rezistenţei lipiturilor.

Forostian, I. N., Kuchta, E. P., Koţur, V. S. şi Golubova, A. I. Plasticeskie Massî, nr. 3, mart. 1965, p. 60–63.

Solidificarea poliesterilor nesaturaţi în prezenţa zincului metalic. Poliesterii nesaturaţi de tipul PN-3 au fost supuşi procesului de solidificare cu zinc metalic sub formă de praf, urmărindu-se influenţa temperaturii şi a raportului răşină/metal asupra timpului de solidificare şi a proprietăţilor fizico-mecanice ale polimerului. S-a constatat că o creştere a cantităţii de zinc scurtează perioada de solidificare şi îmbunătăţeşte indicii fizico-mecanici, iar întărirea poliesterului la temperaturi mai ridicate (60°C, timp de 12 ore) are drept urmare o mărire a rezistenţei şi durităţii răşinii. Se emite ipoteza că procesul de întărire a poliesterilor, sub influenţa zincului metalic este iniţiat de hidrogenul atomic care se degajă în urma reacţiei dintre zinc şi grupele carboxilice ale poliesterului rămase intacte în urma reacţiei iniţiale de policondensare. Un rol important în procesul de solidificare pare să aibă de asemenea formarea sărurilor respective de zinc.

Pozin, L. M., Alsit, I. M., Grad, N. M. şi Vlasova, A. I. J. Prikl. Him., **38**, nr. 3, mart. 1965, p. 708–709.

Răşini epoxi întărite cu fibre de sticlă. După o trecere în revistă a principalelor procedee de fabricare a stratificatelor pe bază de răşini epoxi întărite cu fibre de sticlă, al căror conţinut poate oscila între anumite limite, se indică o serie de agenţi de întărire folosiţi pentru aceste răşini. Alegerea agentului de întărire este în funcţie de natura răşinii epoxi, de regimul termic şi de durata perioadei de întărire.

O atenţie specială se acordă atît rezistenţei chimice a acestei clase de răşini cît şi comportării lor la solicitări dinamice. În ceea ce priveşte rezistenţa chimică a acestor răşini se recomandă diferiţi agenţi de întărire în funcţie de natura mediului corosiv. În cazul unui mediu puternic alcalin se recomandă drept agenţi de întărire poliamine aromatice. Răşinile epoxi întărite cu aceste poliamine se comportă de asemenea bine într-un mediu de dizolvanţi şi acizi organici. Faţă de acizi minerali, cele mai rezistente sînt răşinile epoxi întărite cu diferite anhidride ale acizilor (de exemplu anhidrida acidului hexahidroftalic).

Jellinek, K. Kunststoffe, **55**, nr. 2, febr. 1965, p. 89–95.

Reducerea duratei de preparare a unor poliesteri nesaturaţi. S-au studiat catalizatori şi combinaţii de catalizator şi dizolvant ca agenţi pentru reducerea duratei de preparare a unor poliesteri nesaturaţi conţinînd acid izoftalic. Deşi au fost încercaţi numeroşi compuşi drept catalizatori la prepărările poliesterilor în una sau două etape, sînt discutaţi numai cei care s-au dovedit a fi mai eficienţi: titanatul de tetrabutil, titanatul de tetraoctil, zirconatul de tetrabutil, naftenatul de zirconiu, oxalatul stanos (acetat de sodiu şi oxalat stanos), acetat de sodiu cu acetat de zinc. S-a constatat că eficienţa catalizatorului variază cu formularea poliesterului. Durata de preparare poate fi micşorată cu pînă la 50% cînd se folosesc catalizatori sau catalizatori în combinaţie cu dizolvant.

De asemenea, a fost studiat efectul catalizatorilor şi cel al dizolvantului rezidual asupra proprietăţilor poliesterilor. S-a observat că catalizatorii nu afectează proprietăţile mecanice şi termice ale poliesterilor şi nici urmele de dizolvant care rămîn după un parcurs nu modifică esenţial proprietăţile răşinii.

Stevens, M. P. şi Gardner, J. D. Ind. Eng. Chem., Procees Design Develop., **4**, nr. 1, ian. 1965, p. 67–71.

Influenţa radicalilor liberi stabili asupra procesului de descompunere termooxidativă a polipropilenei

Rozanţev, E. G., Kalaşnikova, L. A. şi Neiman, M. B. J. Prikl. Him., **38**, nr. 3, mart. 1965, p. 702–706.

Polimerizarea tetrahidrofuranului în prezenţa pentaclorurii de antimoniu şi a combinaţiilor acesteia

Liudvig, E. B., Rozenberg, B. A., Zvereva, T. M., Gantmacher, A. R. şi Medvedev, S. S. Visokomolekul Soedin., **7**, nr. 2, febr. 1965, p. 269–275.

ELASTOMERI

Microstructura polidienelor preparate cu alchillitiu. Stereochimia polibutadienei şi a poliizoprenului obţinute cu alchil (*n*-butil-, *sec*-butil-, *terţ*-butil-, izopropil-, alil-) litiu în dizolvanţi hidrocarbonaţi depind de aceleaşi variabile în polimerizarea anionică. Microstructura celor doi polimeri este sensibilă la cantitatea de iniţiator (în ciclohexan, la 50°C, de la 0,10 la circa 3 mmol *n* *Bu*Li/100 g monomer, conţinutul, în g, *cis* trece de la 60,8 la 40,3% la butadienă şi de la 84,2 la 67,4% la izopren), la tipul de dizolvant şi la temperatura de polimerizare, dar este independentă de concentraţia în monomer, conversia şi structura iniţiatorului. Energia de activare pentru adiţie 1,2 este mai mare decît cea pentru adiţie 1,4 (1 200 cal/mol). Se pare că are loc o orientare a unităţilor de monomer prin asociere şi trecere printr-un complex de tranziţie în care toate legăturile sînt predominant covalente.

Hsieh, H. L., J. Polymer Sci, A, **3**, nr. 1, ian 965, p. 181–190.

Polimerizarea butadienei cu catalizatori de *n*-butillitiu-tetraclorură (tetraiodură) de titan

Lehr, M. H., Moyer, P. H. J. Polymer Sci., A, **3**, ian. 1965, p. 231–236.

PRODUSE FITOFARMACEUTICE

Influenţa ierbicidelor cu acţiune radiculară asupra elementelor nutritive din sol. S-a studiat acţiunea unei serii de ierbicide (Monuron, Diuron, Clorazin, Alanap, Cl-IPC) asupra conţinutului de azot amoniacal şi nitric, P_2O_5 solubil în apă şi în alcalii din sol în cazul tratării preemergente a culturilor de bumbac. Experienţele efectuate cu doze variabile de ierbicide şi rezultatele analizei probelor de sol luate la diferite intervale de timp după tratament au arătat că ierbicidele menţionate, aplicate preemergent, nu influenţează conţinutul de elemente nutritive (azot amoniacal şi nitric şi P_2O_5 solubil în apă şi în alcalii). În solul tratat, mai ales în stratul superficial, se constată o creştere a conţinutului de azotaţi şi fosfaţi mobili.

Guseinov, B. A. Agrohimiia, nr. 1, ian. 1965, p 102–104.

Perspectivele folosirii noilor fungicide. Se prezintă rezultatul elaborării şi experimentării unei serii de noi fungicide pentru plante verzi, dintre care o serie sînt înlocuitori pentru zeama bordeleză. Dintre aceştia se menţionează: zineb (etilenbisditiocarbamat de zinc), ziram (dimetilditiocarbamat de zinc), captan (*N*-triclormetiltiotetrahidroftalimidă), ftalan (*N*-triclormetiltioftalimidă), figon 2,3-diclor-1,4-naftochinonă) şi oxiclorură de cupru. Aceste preparate, experimentate cu succes în combaterea diverselor viroze ale plantelor în viticultură, legumicultură şi horticultură, au fost omologate şi recomandate pentru fabricare industrială şi aplicare pe scară largă în agricultură. S-au cercetat, de asemenea, unele preparate fungicide complexe (zineb şi ziram în amestec cu sulf coloidal), unele preparate organice noi (karatan pe bază de dinitro-1-metilheptilfenilcrotonat), precum şi preparate anorganice de tipul polisulfurii de amoniu.

Şumakova, A. Zaşc. Rast. ot Vred. i Boleznei, **10**, nr. 3, mart. 1965, p. 16–17.

Participarea auxinelor şi inhibitorilor naturali la creşterea plantelor

Kefeli, V. I. şi Tureţkaia, R. H. Agrohimiia, nr. 1, ian. 1965, p. 119–131.

CHIMIE BIOLOGICĂ

Metabolismul C_1. Sub denumirea de metabolism C_1 se înţelege totalitatea reacţiilor din organism care duc la formarea, transformarea sau consumarea unor grupe care conţin un singur atom de carbon. Acestea se

împart în trei grupe principale: reacţii cu participarea adenosilmetioninei, cele cu participarea acidului tetrahidrofolic şi cele ale bioxidului de carbon activat cu biotină. După cum s-a dovedit în ultimul timp, substanţele cu activitate biologică care conţin un singur atom de carbon în molecula lor au un rol important în metabolismul uman.
Expunînd stadiul actual al cunoştinţelor acumulate în acest domeniu, se analizează rolul grupei active metil-adenosinmetionina la sinteza şi descompunerea cholinei, o componentă a lipoidelor, cît şi la formarea creatinei şi adrenalinei. Pe de altă parte, se arată importanţa substanţelor C_1 adiţionate la acidul tetrahidrofolic drept intermediari-cheie în metabolismul glicinei, serinei şi histidinei, la sinteza inelului purinic cît şi la metilarea bazelor pirimidinice ale acizilor nucleici. În ceea ce priveşte CO_2 activ, acesta are un rol important atît la scindarea unor aminoacizi ramificaţi, ca leucina, izoleucina, şi valina, cît şi la sinteza unor acizi graşi şi steroizi.

Hinterberger, S. M. Z. Chem., **5**, nr, 2, 1965, p. 41–56.

Un nou constituent din *Amanita muscaria*

Bowden, K. şi Drysdale, A. C. Tetrahedron Letters, nr. **12**, mart. 1965, p. 727–728.

CHIMIE ANALITICĂ

Separarea cu ajutorul anioniţilor a cadmiului din mediu de dizolvant organic — acid azotic. S-a pus la punct o metodă de separare a cadmiului de zinc şi aluminiu, în mediu de dizolvant organic – acid azotic, (90% etanol – 10% acid azotic 5*n*) cu ajutorul unei răşini anionice (Dowex 1-X8). Etanolul poate fi înlocuit prin metilglicol sau acid acetic. Separarea metalelor s-a efectuat folosind eluarea în trepte. Procedeul dă rezultate bune în cazul analizării aliajelor care conţin metalele arătate.

Korkisch, J. şi Feik, F. Anal. Chim. Acta, **32**, nr. 2, febr. 1965, p. 110–116.

O nouă metodă pentru microdeterminarea automată a carbonului şi hidrogenului în compuşi organici. Se descrie un sistem permiţînd microdeterminarea automată a carbonului şi hidrogenului în compuşi organici conţinînd fluor, clor, brom, iod, sulf, siliciu, fosfor, bor, azot, metale, prin combustie în mare exces de oxigen. Pentru măsurarea cantităţii de bioxid de carbon şi apă, gazele de combustie se prind într-un gazometru şi se determină conţinutul cu analizori de gaze opticoacustici. Se pot analiza probe de 3–8 mg, cu precizie de 0,37% pentru carbon şi 0,17% pentru hidrogen.

Ghelman, N. E., Bresler, P. I., Ruzin, B. N., Grek, N. V., Şeveleva, N. S. şi Melnikova, A. A. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **161**, nr. 1, mart. 1965, p. 107–110.

Separarea cromatografică a ionilor de litiu şi sodiu. La evaluarea geochimică a materiilor prime minerale, în special a sării geme şi a apelor bogat mineralizate, este necesară dozarea cantităţilor mici de litiu în prezenţa unui exces mare de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase.
S-a studiat o metodă cromatografică de separare a ionilor de litiu şi sodiu pe o coloană cu cationit puternic acid (Amberlite IR 120, Dowex 50 şi Katex 58) din soluţii metanolice şi etanolice de acid clorhidric. Pentru scopuri analitice, eluarea cu HCl 0,5 *M* în metanol 80% pare cea mai indicată. În aceste condiţii, chiar la un raport de concentraţie Li:Na de $1:4.10^4$, se realizează o separare cantitativă. Se prezintă modul de lucru, aparatura, reactivii şi rezultatele analitice obţinute.

Šulcek, Z., Povoudra, P. şi Štangl, R. Collection Czech. Chem. Commun, **30**, nr. 2, febr. 1965, p. 380–387.

Cromatografia în strat subţire a compuşilor heterociclici cu azot din seria piridinei şi chinolinei. Se descrie procedeul de cromatografie în strat subţire al unei serii de derivaţi ai piridinei şi chinolinei, folosiţi în industria farmaceutică, a coloranţilor, materialelor plastice, fibrelor sintetice şi preparatelor fitofarmaceutice. S-a lucrat cu strat de kieselgur şi cloroform, acetat de etil şi acetonă ca eluanţi. Se discută comportarea cromatografică a acestor compuşi în funcţie de constituţia lor chimică. La chinolinele substituite în poziţia 8 s-a constatat scăderea afinităţii de absorbţie datorită împiedicărilor sterice. S-a încercat să se stabilească o relaţie între comportarea cromatografică a metilpiridinelor şi efectul de hiperconjugare.

Petrowitz, H. J., Pastuska, G. şi Wagner, S. Chemiker Z., **89**, nr. 1, ian. 1965, p. 7–12.

Determinarea titanului în oţeluri, minereuri şi aliaje pe bază de aluminiu cu ajutorul *N*-furoilfenilhidroxilaminei. A fost pusă la punct o metodă bazată pe extracţie şi fotometrare pentru determinarea titanului în oţeluri, minereuri şi aliaje cu aluminiu, bazată pe formarea unor complecşi puternic coloraţi ai titanului cu furoilfenilhidroxilamina şi anioni de clor sau rodanură în mediu puternic acid. Titanul reacţionează cu furoilfenilhidroxilamina într-un larg interval de aciditâţi, formînd complecşi ternari în care intră şi anionii acizilor. Aciditatea optimă pentru formarea acestor complecşi depinde de natura acidului şi corespunde unor concentraţii de 0,1–0,01 HCl *n* şi 16–34 H_2SO_4 *n*. Durata determinării este de 0,5–1 ore. Metoda permite efectuarea unor determinări de ordinul a 10^{-5}–10^{-6}% Ti.

Pilipenko, A. T., Špak, E. A. şi Boiko, I. P. Zavodsk. Labor., **31**, nr. 2, 1965, p. 151–154.

Titrarea coulometrică a acizilor slabi în medii neapoase. Se titrează, cu precizie de 2% acizi slabi (acid adipic, acid tartric, acid succinic, acid salicilic, dinitrofenol) prin generarea coulometrică a unei baze într-un dizolvant neapos. Se folosesc un catod de platină şi un anod de argint, ambii plasaţi într-o soluţie de benzen-metanol sau alcool *terţ*-butilic-metanol, cu electrolit de perclorat de sodiu şi iodură de tetrabutilamoniu. Se descrie prepararea bazelor cuaternare de amoniu lipsite de CO_2.

Cotman, C., Shreiner, W., Hickey, J. şi Williams, T. Talanta, **12**, ian. 1965, p. 17–19.

Adsorbţia prin schimb cationic a calciului şi stronţiului din soluţie de formiat de amoniu sau acetat de amoniu în amestecuri cu dizolvanţi organici şi apă. S-au măsurat coeficienţii de selectivitate ai reacţiilor de schimb calciu-amoniu şi stronţiu-amoniu în amestecuri de metanol-apă, acetonă-apă şi dioxan-apă conţinînd formiat sau acetat de amoniu ca agent complexant. Coeficienţii de selectivitate a calciului faţă de amoniu şi a stronţiului faţă de amoniu descresc, iar factorul de separare între stronţiu şi calciu creşte, cînd creşte concentraţia în dizolvant organic. Ca urmare, cu ajutorul unei coloane de schimbători de ioni, calciul poate fi eluat cu uşurinţă de pe coloană, iar stronţiul poate fi separat de calciu cînd se alege un eluant selectiv cu un bun factor de separare între calciu şi stronţiu şi cu un bun coeficient de selectivitate a calciului faţă de amoniu. Se recomandă să se folosească un amestec 1:1 de soluţie apoasă de formiat de amoniu 2 *M* şi acetonă sau un amestec 1:1 de soluţie apoasă de acetat de amoniu 2 *M* şi metanol; cînd stronţiul este în cantităţi mari se preferă să se folosească cel de-al doilea amestec.

Tsubota, H. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 2, febr. 1965, p. 159–165.

Separarea hidrocarburilor prin cromatografie de absorbţie în fază lichidă. II. Efectul mărimii particulelor de adsorbant asupra factorului de separare

Srinivasan, M. şi Ghosh, S. S. Erdöl. Kohle, **18**, nr. 2, febr. 1965, p. 84–86.

Determinarea spectrofotometrică în infraroşu apropiat a amoniacului, a bioxidului de carbon şi a apei la temperaturi şi presiuni ridicate

Koren, J. G. şi Andreatch, A. J. Anal. Chem., **37**, nr. 2, febr. 1965, p. 256–258.

Determinarea spectrală calitativă a beriliului în soluţii

Taskaeva, T. P. Zavodsk. Labor., **31**, nr. 2, 1965, p. 179–180.

Determinarea hidrocarburilor aromatice prin metoda cromatografiei gaz-lichid

Dementieva, M. I., Naumova, T. I. şi Efimenkova, I. M. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 2, febr. 1965, p. 52–55.

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La Combinatul chimic—Borzești se execută lucrări în vederea măririi capacității de producție a instalației de hexacloran în scopul asigurării necesităților interne și ale exportului de insecticide condiționate. Capacitatea proiectată prevede fabricarea anuală a 10 000 t HCH cu o concentrație în izomer γ de 12,5%. Studiul tehnico-economic pentru proiectul realizat de IPROCHIM aparține combinatului, iar utilajele pentru noua instalație de HCH sînt produse în marea majoritate de fabricile constructoare de utilaje din țară. Noua instalație va avea un grad de automatizare de peste 90%. Cele mai importante operații din desfășurarea procesului de fabricație, între care: reglarea debitului de clor, de benzen, a apei de răcire în funcție de temperatură, vor fi complet automatizate.

★

În acest an s-a prevăzut mărirea la Combinatul chimic—Borzești a capacității de producție la PVC. La fabrica respectivă din cadrul combinatului au fost atinși parametrii prevăzuți în proiecte, unii dintre ei fiind depășiți. Astfel s-a obținut acetilenă de calitate peste 99,8%; s-a depășit capacitatea la instalația de polimerizare în suspensie etc. Printre măsurile tehnice aplicate la această uzină se numără introducerea unui nou procedeu de uscare a gazelor de clorură de vinil brută în locul procedeului inițial prevăzut în proiect, ceea ce a dus la obținerea de clorură de vinil de înaltă puritate. Prin utilizarea clorului elctrolitic de la instalația de electroliză cu catod de mercur la sinteza acidului clorhidric gazos, s-a obținut o concentrație cu mult mai mare decît cea obținută anul trecut, ceea ce a avut un efect favorabil asupra calității monomerului.

★

Ureea, fabricată la Combinatul de îngrășăminte azotoase, Piatra-Neamț, a fost prezentată la export încă din anul 1963, situîndu-se la nivelul produselor din alte țări cu tradiție în industria chimică.
În 1964, sarcina de export pentru uree a înregistrat un spor de 40%. Paralel cu sporirea producției s-a îmbunătățit și calitatea ureii tehnice cristalizate. Conținutul de azot este similar cu cel de pe piața mondială: peste 95% din producția de uree a combinatului conține azot între 46,4 și 46,5%. Față de prevederile standardelor străine, în care conținutul de biuret este prevăzut la 1—2%, în cadrul combinatului produsul este realizat pentru zootehnie și export la numai 0,8%, la o producție de peste 50%. Restul de 50% din producția de uree este întrebuințat în alte scopuri, unde nu se impune această condiție. O importantă realizare este și reducerea conținutului de umiditate mai mult decît prevăd normele internaționale. Astfel, în majoritatea țărilor umiditatea este stabilită la 0,5%; la Combinatul de la Piatra Neamț s-a realizat o umiditate de 0,3%, la peste 70% din producție.
Studiile și cercetările privind azotatul de amoniu au contribuit la îmbunătățirea parametrilor tehnologici în fazele de concentrare și dozare a antiaglomerantului. Peste 70% din producție are o umiditate de 0,4—0,6%, reprezentînd nivelul mediu prevăzut de cele mai pretențioase standarde străine.

★

În primele trei luni ale acestui an, fabricile de îngrășăminte chimice au livrat agriculturii peste 272 000 t îngrășăminte fosfatice și azotoase, cu circa 63 000 t mai mult față de aceeași perioadă a anului trecut. De asemenea, au fost trimise agriculturii 9 750 t substanțe insectofungicide.
Succese însemnate au obținut colectivele combinatelor de la Piatra Neamț, Făgăraș și din Orașul Victoria, care au livrat peste plan, în primul trimestru, mai mult de 8 000 t îngrășăminte chimice.
Anul acesta, după fabrica de îngrășăminte azotoase, care a început să producă la Combinatul chimic-Craiova, vor mai intra în funcțiune și alte unități la Turnu-Măgurele și Tg. Mureș. Astfel, producția de îngrășăminte chimice va spori față de anul trecut cu 56%, din care cea a îngrășămintelor cu azot cu circa 90%.

★

La Combinatul chimic — Tîrnăveni s-a pus la punct tehnologia fabricării unor noi produse. În prezent, combinatul realizează peste 40 de produse chimice, din care mai mult de zece au fost obținute în acest an; dintre acestea enumerăm următoarele:
Sulfură de sodiu obținută pe cale electrolitică; hîrtie fotografică pe bază de clorură de argint și clorobromuri de argint; hîrtie pentru electrocardiograme; masă ceramică antiacidă, utilizată mai ales în industria chimică, la obținerea acidului sulfuric. Au mai fost obținute o serie de noi produse din gresie și semiporțelan, cu largi utilizări în diverse ramuri ale industriei.

★

La întreprinderea « Anticoroziv » din capitală s-a pus la punct fabricația articolelor tehnice buretoase din latex sintetic, care înlocuiește latexul din cauciuc natural întrebuințat pînă în prezent la realizarea acestor articole.
Din latex sintetic se produc în prezent perne și saltele pentru complexe sanitare și turistice, pentru hoteluri etc. Acest material poate fi folosit, de asemenea, la tapisarea scaunelor autovehiculelor, tramvaielor, vagoanelor C.F.R.
Noile produse au un aspect plăcut, sînt rezistente la compresiuni repetate și la oxidare, precum și la influența luminii. Totodată, prețul de cost al articolelor realizate din latex sintetic este mai scăzut decît al acelora obținute din latexul din cauciuc natural. Latexul sintetic va fi produs la Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Cărți noi

POPA, A. și PETCU, D.

Sistemele unificate pneumatice AUS și SRUP. București, Editura tehnică, 1964, 263 p., 176 fig., 17 tabele, format 200×130 mm.

În industria chimică și petrochimică sistemele pneumatice de reglare au găsit cea mai largă răspîndire prin siguranța pe care o prezintă în exploatare în cazul pericolului de incendiu și explozii. Avantajele sistemelor de reglare cu elemente unificate au dus la îmbunătățirea exploatării lor, reducîndu-se considerabil numărul de tipuri de aparate și de piese de schimb și uniformizîndu-se totodată aspectul panourilor de automatizare. Cartea « Sistemele unificate pneumatice AUS și SRUP» reprezintă un îndrumător pentru montarea, reglarea și utilizarea aparatelor acestor sisteme de reglare.
După prezentarea blocurilor și a aparatelor sistemelor AUS și SRUP se arată modul în care trebuie să se monteze aparatele și conductele de impuls, dîndu-se numeroase indicații pentru rezolvarea problemelor care se ivesc în practică. Punerea la punct și verificarea acestor sisteme sînt prezentate cu multe amănunte. Elementele acestor instalații automate sînt descrise pe larg. La fiecare tip de aparat se arată scopul pentru care este folosit și limitele intervalului de funcționare, după care urmează descrierea minuțioasă a aparatului, însoțită de o schemă de principiu foarte explicită care ușurează mult cunoașterea modului de funcționare. La fiecare caz se indică dimensiunile de gabarit și montaj ale aparatului, menționîndu-se în multe situații practice modul cel mai judicios de montare. Foarte dezvoltat expuse sînt și verificările necesare înainte de punerea în funcțiune a aparatului, desfășurarea succesivă a operațiilor de punere în stare de funcționare și urmărirea fiecărui dispozitiv în cursul acestor probe.
Dintre traductoarele folosite cu sistemele AUS și SRUP (care nu au traductoare proprii) sînt prezentate: traductoarele pneumatice de presiune și vacuum, ca și cele de presiune diferențială, traductoarele pneumatice de nivel, de temperatură și de debit, arătîndu-se diversele tipuri folosite în funcție de condițiile de lucru.
Numeroase tipuri de aparate indicatoare și înregistratoare, dispozitive de prescriere sau aparate de semnalizare sînt studiate în modul amintit. Blocurile de reglare, cele de calcul și convertoarele întregesc lista aparatelor descrise, pentru fiecare categorie prezentîndu-se toate tipurile folosite.
Pentru sistemul unificat AUS sînt date mai multe scheme de reglare automată tip. Schemele de reglare cu o buclă și

cele cu mai multe bucle sînt însoţite de numeroase exemple practice, după care se pot face adaptări în diverse cazuri din instalaţii.
Procesele şi instalaţiile automatizate în care se utilizează sistemul AUS sînt descrise schematic, dar suficient de clar pentru a cunoaşte complet modul de reglare a temperaturii la schimbătoarele de căldură, a presiunii într-un vas-tampon, a debitelor şi nivelurilor în instalaţiile de absorbţie etc.

IONESCU, T. D.

Schimbători de ioni. Ed. II, Bucureşti, Editura tehnică, 1964, 443 p., 71 fig., 51 tabele şi 29 anexe, format 250×175 mm

Dezvoltarea mereu crescîndă a folosirii schimbătorilor de ioni în ştiinţă şi tehnică a impus editarea unei noi ediţii a lucrării, cu atît mai mult cu cît prima ediţie s-a epuizat într-un timp foarte scurt, dovedind prin aceasta atît interesul cititorilor pentru problemele legate de schimbătorii de ioni, cît şi valoarea lucrării.
Materialul documentar mondial apărut între cele două ediţii a permis autorului să facă o alegere judicioasă pentru o prezentare cît mai corespunzătoare a noii lucrări. În special s-a dat atenţie aspectelor aplicative ale schimbătorilor de ioni. Prima parte a cărţii este consacrată prezentării schimbătorilor de ioni. La schimbătorii de ioni anorganici precum şi la cei organici naturali se insistă asupra structurii lor, explicîndu-li-se astfel proprietăţile. Ţinînd seamă de importanţa practică, o extindere mult mai mare s-a dat răşinilor sintetice schimbătoare de ioni; se arată compoziţia lor şi modul de obţinere, dîndu-se numeroase reţete de fabricare de o mare utilitate. Sînt descrise răşinile cationice şi anionice, cele cu caracter amfoter etc. Faptul că se insistă asupra răşinilor schimbătoare de ioni în cele mai noi aplicaţii ale lor — cromatografice, ioniţi lichizi, membrane — este meritoriu.
Teoriile schimbului ionic şi cinetica procesului sînt studiate în partea a doua, alături de metodele de analiză a schimbătorilor de ioni. Determinarea caracteristicilor fizice, a capacităţii de schimb şi, mai ales, a stabilităţii chimice sînt astfel prezentate încît pot fi direct aplicate pentru stabilirea calităţii schimbătorilor de ioni sau a parametrilor tehnologici ai instalaţiilor. Ar fi fost poate util să se arate că, în cazul apelor, capacitatea de schimb se poate exprima şi în t gr/m³ ionit.
Trecerea în revistă a sitelor moleculare şi a cromatografiei prin schimb ionic constituie aspecte moderne tratate în această parte a cărţii.
Aproape trei sferturi din lucrare sînt consacrate aplicaţiilor schimbătorilor de ioni. Dintre domeniile de aplicare, cea mai mare extindere s-a dat, după cum era şi firesc, tratării apelor. Sînt analizaţi factorii care intervin în procesul de dedurizare — viteza de filtrare, pierderea de presiune, durata fiecărei operaţii, necesarul de schimbători etc. — insistîndu-se asupra laturii practice. Ca şi pentru dedurizare, în cazul demineralizării se studiază pe larg procesele de schimb ionic care au loc, indicîndu-se şi numeroase scheme aplicate în tehnică.
O preocupare o constituie problemele legate de mărirea productivităţii şi a eficacităţii coloanelor ionice, cercetîndu-se şi problemele controlului funcţionării instalaţiilor de dedurizare şi al automatizării lor. În cazul tratării apelor reziduale se arată diverse metode aplicate şi se trag concluzii judicioase asupra cazurilor cînd este indicată aplicarea ioniţilor pentru apele reziduale de la uzinele cocsochimice, instalaţii de decapare, de depuneri galvanice etc.
Dintre procedeele hidrometalurgice care folosesc schimbători de ioni merită a fi reţinute procedeele de extragere a metalelor preţioase şi platinice, precum şi a uraniului şi a elementelor pămînturilor rare, unde această metodă a dat rezultate remarcabile, în special în cazul folosirii ioniţilor lichizi.
Ca aplicaţii ale schimbătorilor de ioni, în tehnologia chimică sînt cercetate diverse tehnologii anorganice — fabricarea carbonaţilor şi hidroxizilor alcalini, a compuşilor de amoniu, a acidului boric şi a îngrăşămintelor fosfatice —, arătîndu-se avantajele economice şi tehnice ale aplicării schimbătorilor de ioni în aceste tehnologii, simplificările realizate o dată cu îmbunătăţirea calităţii produselor etc. Reacţiile catalizate de schimbători de ioni sînt descrise amănunţit, arătîndu-se condiţiile de lucru într-o diversitate foarte mare de reacţii de esterificare şi hidroliză, hidratare şi deshidratare, condensare şi polimerizare etc.
Precizarea randamentelor obţinute cu diferiţi ioniţi pentru diverse tipuri de reacţii şi chiar pentru diverşi compuşi obţinuţi prin acelaşi tip de reacţie este utilă.
Lucrarea mai cuprinde o serie de aplicaţii ale schimbătorilor de ioni în industria alimentară, industria farmaceutică şi medicină.
De o deosebită importanţă practică sînt anexele cuprinse în lucrare. Sînt prezentate pe clase toate răşinile schimbătoare de ioni, arătîndu-se capacităţile lor de schimb, precum şi echivalenţa între diverşi schimbători de ioni. Anexa cuprinde şi o tabelă cu schimbători de ioni cu utilizări speciale.
Apariţia acestei ediţii răspunde aşteptărilor specialiştilor. Faţă de ediţia anterioară, materialul prezentat este mult completat, în special, în ceea ce priveşte aspectele aplicative. Aspectele teoretice ale schimbului ionic şi ale cineticii procesului sînt dezvoltate la nivel superior în limita spaţiului grafic pus la dispoziţie de către editură. O vastă bibliografie permite cititorului să-şi aprofundeze cunoştinţele.

DJAGAŢPANIAN, R. V., ROMM R.F. şi TATOCENKO, L. R.

Controlul şi reglarea proceselor chimice cu izotopi radioactivi. Traducere din limba rusă, Bucure ti, Editura tehnică, 1964, 344 p., 170 fig., 30 tabele, format 21,5×152,5 mm

De la apariţia primelor modele industriale de traductoare radioactive pentru aparatura de măsură şi control a trecut numai un deceniu, timp în care acestea au cunoscut o dezvoltare cu totul neobişnuită. Răspîndirea rapidă a aparatelor cu traductoare cu izotopi radioactivi se datoreşte atît avantajelor economice pe care le oferă, cît şi avantajelor tehnice asigurate de aceste aparate, de neînlocuit în automatizarea unor procese chimice. Astfel în industria chimică, prin folosirea izotopilor radioactivi s-a reuşit să se realizeze automatizarea unor procese în care nu era posibilă aplicarea altor soluţii tehnice. Cartea de faţă face cunoscută această ramură nouă a automatizării tehnologiilor din industria chimică, urmînd să stabilească precis care dintre numeroasele variante posibile de reglare a unui proces trebuie adoptată. Ea cuprinde bazele teoretice folosite în construcţia aparatelor industriale cu traductoare cu izotopi radioactivi, pentru ca, avînd aceste cunoştinţe, tehnologii să poată alege soluţiile optime de aplicare în practică.
Numeroasele scheme şi aparate prezentate în lucrare nu reprezintă singurele posibilităţi de folosire a traductoarelor cu izotopi radioactivi, ci dau numai o imagine asupra multiplelor posibilităţi de folosire a acestora pentru automatizarea proceselor din tehnologia chimică. Controlul şi reglarea nivelului lichidelor, a densităţii, a concentraţiei, a compoziţiei lichidelor şi gazelor sînt unele dintre domeniile în care pot fi folosite traductoarele radioactive. Expunînd pe larg procedeele de automatizare cu folosirea izotopilor radioactivi în industria clorului şi a compuşilor de clor, în procesele de clorurare din industria organică etc. sînt date numai unele aspecte ale aplicării acestei metode moderne de control şi reglare în industria chimică.

LEFAUX, R.

Chimie et toxicologie des matières plastiques (Chimia şi toxicologia materialelor plastice) Paris, 1964, 582 p.

Lucrarea care tratează despre chimia şi toxicologia materialelor plastice, elastomerilor şi textilelor sintetice are patru părţi principale:
— « Chimia şi toxicologia polimerilor înalţi », care cuprinde scurte monografii asupra principalelor şi celor mai recente substanţe macromoleculare (actualmente industrializate) şi studiul toxicologic al macromoleculei propriu-zise.
— « Igiena industrială », care prezintă studiul toxicologiei industriale a monomerilor şi a diverşilor auxiliari, caracteristici, utilizări, toxicitatea diverselor substanţe studiate, dermatozele profesionale; probleme de igienă şi de securitate care trebuie luate în întreprinderi; inflamabilitatea şi combustia materialelor plastice.
— « Aplicaţii medico-chirurgicale », care cuprinde un studiu experimental asupra reacţiilor ţesuturilor la diverse materiale plastice, acţiunea cancerigenă a materialelor plastice, aplicaţii medico-chirurgicale: ligaturi sintetice, sonde, drenuri, proteze chirurgicale, aparataj pentru transfuzie şi perfuzie, diverşi înlocuitori ai plasmei umane.
— « Toxicologia alimentară », care tratează materialele plastice şi elastomerii, a căror întrebuinţare ca material de ambalaj, de transport şi de stocare a alimentelor pune probleme de ordin toxicologic. Din această ultimă parte prezintă un deosebit interes capitolul care tratează

toxicitatea pe cale orală a diverşilor constituenţi ai compuşilor macromoleculari (şi în special plastifianţi şi stabilizatori) cît şi partea care tratează problemele pe care le ridică întrebuinţarea acestor substanţe în industria alimentară (compatibilitatea fizico-chimică a materialelor plastice cu produsele alimentare, încercări de extracţie, reglementarea întrebuinţării materialelor plastice).

Importante anexe la acest capitol reproduc: reglementarea franceză actuală asupra întrebuinţării materialelor plastice în domeniul alimentar (în extenso), recomandările R.F.G. (în extenso), un extras al celui de-al 2-lea raport al Federaţiei British Plastics (Anglia), listele răşinilor şi substanţelor auxiliare pentru materialele plastice autorizate în Italia (1963).

De asemenea, cuprinde tabele comparative ale dozelor maxime admise în igiena industrială din diferite ţări (S.U.A, Anglia, U.R.S.S.).

Cartea conţine, între altele, foarte numeroase referinţe bibliografice şi o serie de experienţe remarcabile în domeniul toxicologiei materialelor plastice, elastomerilor şi textilelor sintetice.

În final, autorul a formulat un ansamblu de concluzii cu privire la problemele tratate.

Această lucrare constituie un ghid preţios care interesează numeroşi cititori din diferite domenii de activitate (cei ce lucrează în domeniul materialelor plastice, al medicinii şi chirurgiei, al industriei alimentare şi farmaceutice, în sectorul de producere a ambalajelor) şi în general publicul consumator.

Cărţi noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului şi chimiei

* * * **Valorificarea superioară a resurselor naturale.** Bucureşti, Editura politică. 1965, 277 p.

Dieuzeide, H. **La télévision au service de l'enseignement scientifique** (Televiziunea în serviciul învăţământului ştiinţific Paris, O.E.C.E., 1960, 75 p.

* * * **Handbuch der technischen Dokumentation und Bibliographie.** Sechster Band (Manual de documentare tehnică şi bibliografie). München, Pullach, Verlag Dokumentationen der Technik, 1965, 752 p.

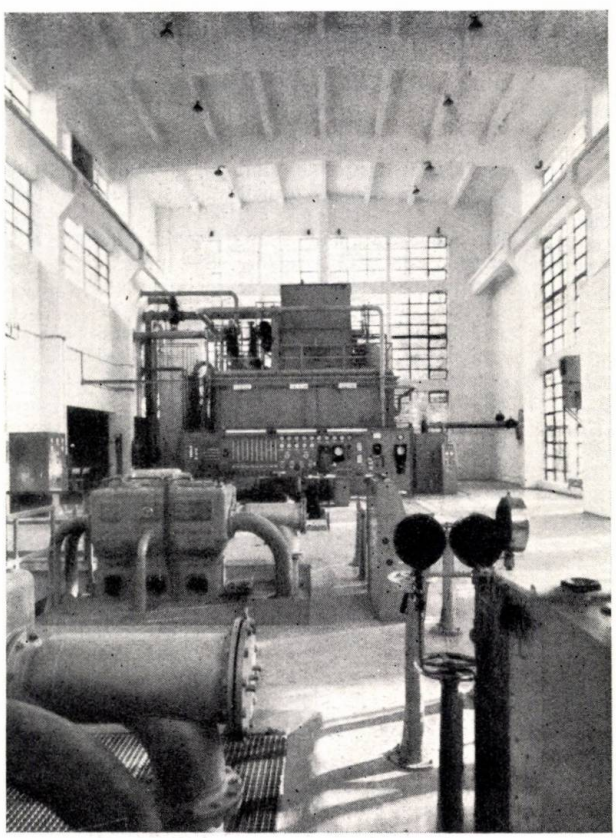
* * * **Physico-chimie du noir de carbon** (Chimie fizică a negrului de fum). Mulhôuse, septembrie 1963, Paris, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1963.

* * * **La corrosion et les procédés anticorosifs.** (Coroziunea şi procedeele anticorosive). Paris, O.C.D.E., 1964, 80 p.

Prat, J. şi Giraud, A. **La pollution des eaux par les detergents** (Impurificarea cu detergenţi a apelor), Paris, O.E.C.E., 1964, 89 p.

Lefaux, R. **Chimie et toxicologie des matières plastiques** (Chimia şi toxicologia materialelor plastice), Paris, Compagnie Française d'Éditions, 1964, 582 p.

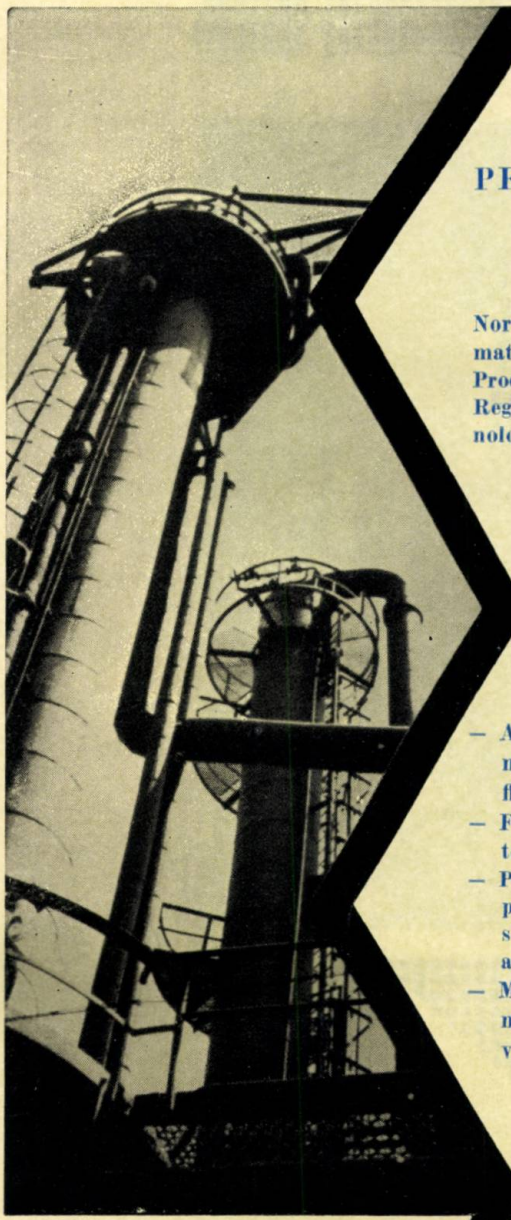
Un aspect de la fabrica de oxigen din cadrul Combinatului chimic — Făgăraş.



REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice — telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.N.R.P.R. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Index **43 404**. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



UTILAJE PENTRU FABRICAREA MATERIALELOR PLASTICE

Norme avantajoase de consum al materiilor prime și al energiei.
Produse finite de calitate superioară.
Reglarea automată a proceselor tehnologice:

- **Anhidridă ftalică și acid ftalic prin metoda statică și procedeul în strat fluidizat.**
- **Formaldehidă printr-un procedeu tehnologic modern.**
- **Pentru fiecare tip de instalație se prevede folosirea unui reactor de sinteză. Instalația nu necesită o aparatură de distilare.**
- **Melamină, obținută într-un reactor modern de sinteză (instalație brevetată).**
- **Tiouree printr-un proces tehnologic de fabricare în sistem continuu.**

Vă oferim de asemenea instalații pentru fabricarea urotropinei.

La cerere putem adapta proiectele utilajelor la condițiile locale.

POLIMEX

Exportator exclusiv:

POLIMEX

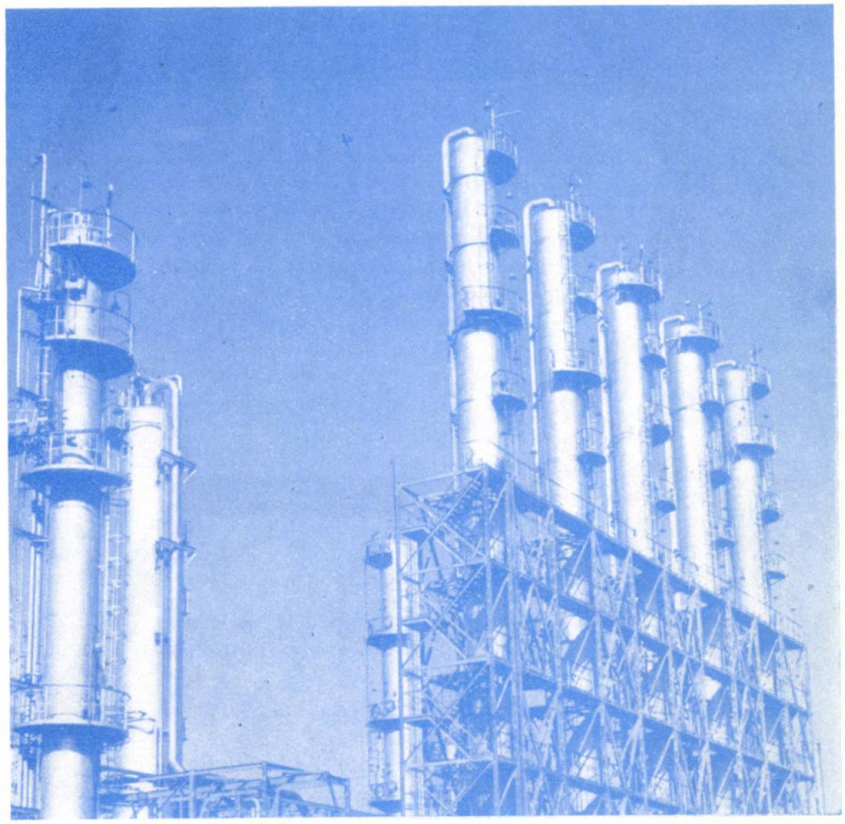
Societate poloneză pentru exportul și importul de mașini S.A.R.L.

Varșovia — Czackiego 7/9/11
Telefon: 269491
Telex : 81271, 81274
Telegrame: POLIMEX, Varșovia

Informații detaliate la:

BIROUL CONSILIERULUI COMERCIAL AL POLONIEI

BUCUREȘTI,
Bd. Aviatorilor 24



Exportateur

INDUSTRIALEXPORT

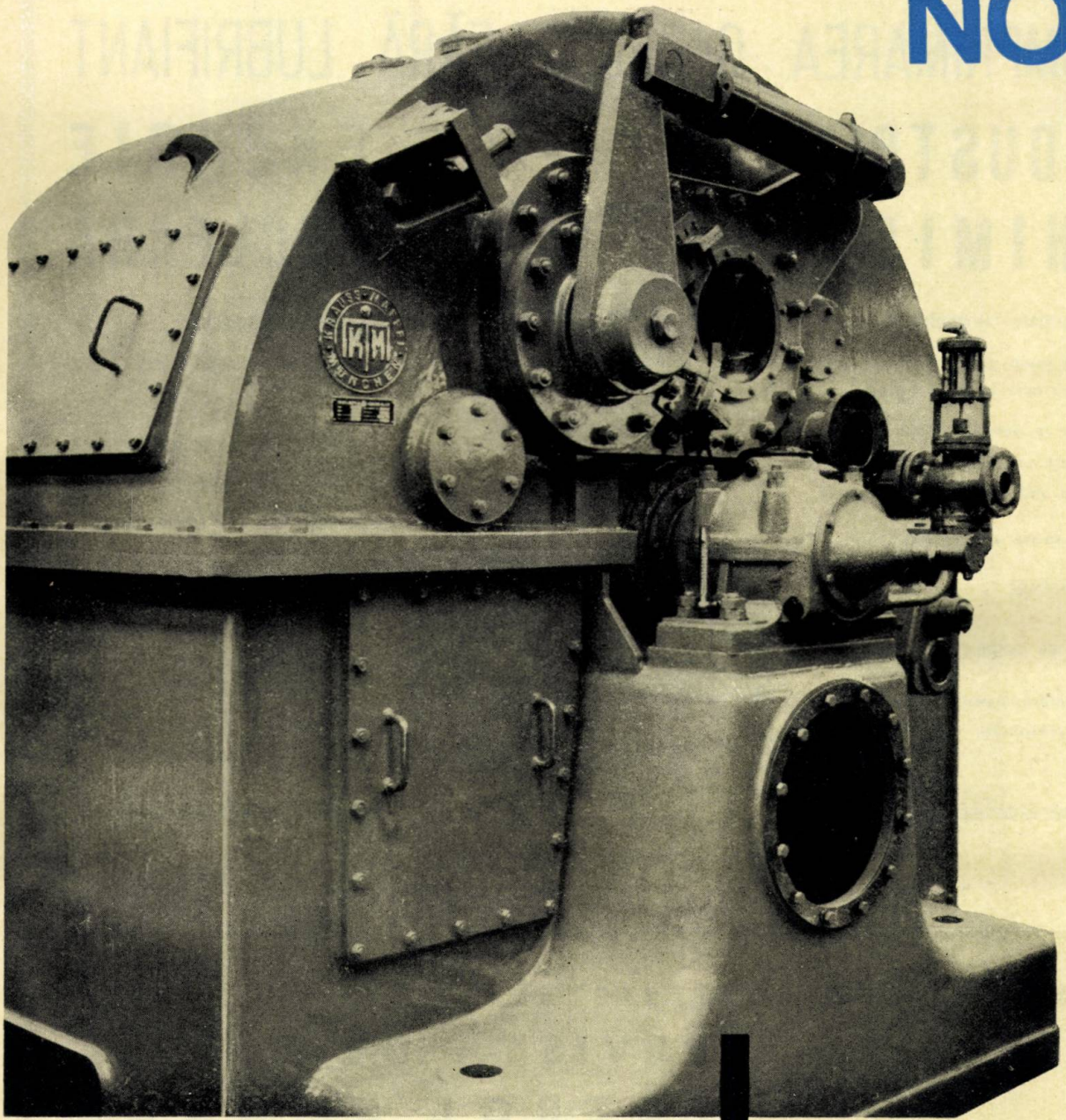
2, Rue Gabriel Péri
BUCAREST—ROUMANIE
Téléphone 116; Télex 214
Télégrammas INDEXPORT — Bucarest

RAFFINERIES DE PÉTROLE complètes, pour différents produits—combustibles, lubrifiants ou les deux—, installations complètes, accroissement des capacités de raffinage des raffineries existantes ou de certaines installations, ainsi que l'équipement pour raffineries de pétrole.

Dans le cadre des livraisons pour raffineries de pétrole, Industrialexport exécute avec des spécialistes hautement qualifies, des projets, des études et des recherches, livre l'équipement nécessaire au niveau de la technique moderne et accorde son assistance technique pour la construction, le montage et la mise en service de l'équipement fourni, assurant en même temps la formation du personnel d'exploitation.

INDUSTRIALEXPORT

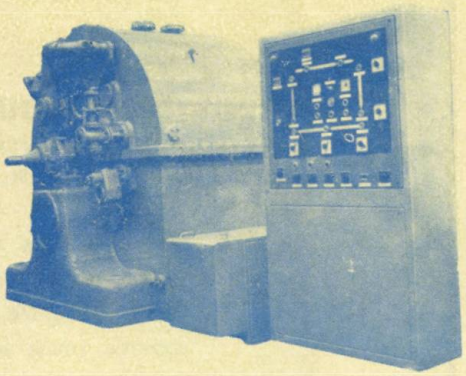
NOU



SEPARATOARELE CENTRIFUGALE HZ

cu o construcție mai robustă și o productivitate mai ridicată datorită sistemului special de acționare electrohidraulică. Mai ușor accesibile. Mai adaptate cerințelor moderne ale ingineriei chimice. Se livrează și în execuție etanșă la gaze și presiune. Tipuri standardizate cu o capacitate a tamburului de 40—4 000 l, precum și diverse tipuri de laborator

Separator centrifugal HZ 200
Diametrul tamburului 2 000 mm



cu acționare electrohidraulică

KRAUSS-MAFFEI-IMPERIAL

MÜNCHEN — R. F. G. — TANNENWEG 4 — TELEX 05—23277

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

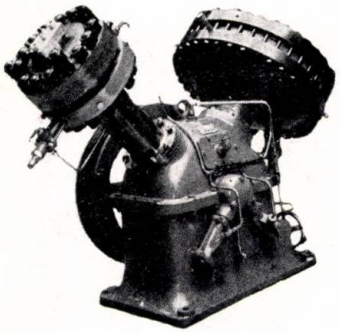
COMPRESOARE CU MEMBRANĂ

pentru toate gazele perfect pure, presiuni pînă la **2 000 kg/cm²**.

Modele în oțel inoxidabil, monel, titan etc., pentru **gaze corosive** cu cap independent pentru gaze **periculoase sau radioactive**

COMPRESOARE
și
POMPE DE CIRCULAȚIE

cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ

pentru orice lichide, toate presiunile,

cu debit fix sau reglabil în mers, cu cap independent pentru lichide **periculoase sau radioactive.**

POMPE DOZATOARE

cu membrană la toate presiunile

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ

amplitudine și frecvență reglabile

CORBLIN

78–80 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707—35—19
FRANCE
Telex 25905 Corblin Paris

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.N.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

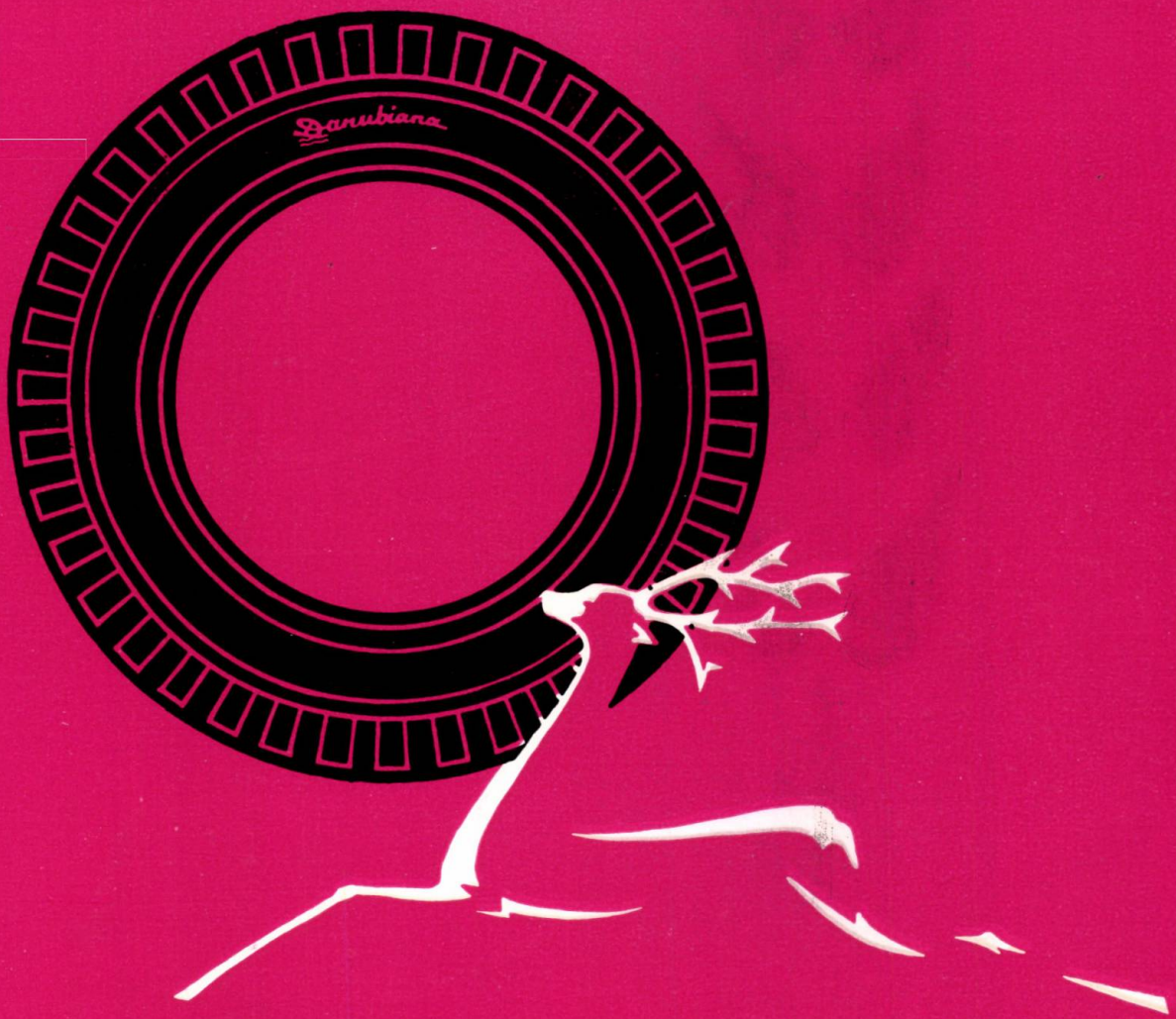
REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
PETROL ȘI GAZE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)

MUSZAKI KONYVTAR

UZINA DE ANVELOPE

Danubiana

BUCUREȘTI • PRELUNGIREA ȘOS. OLTENIȚEI Nr. 181
TELEX Nr. 276

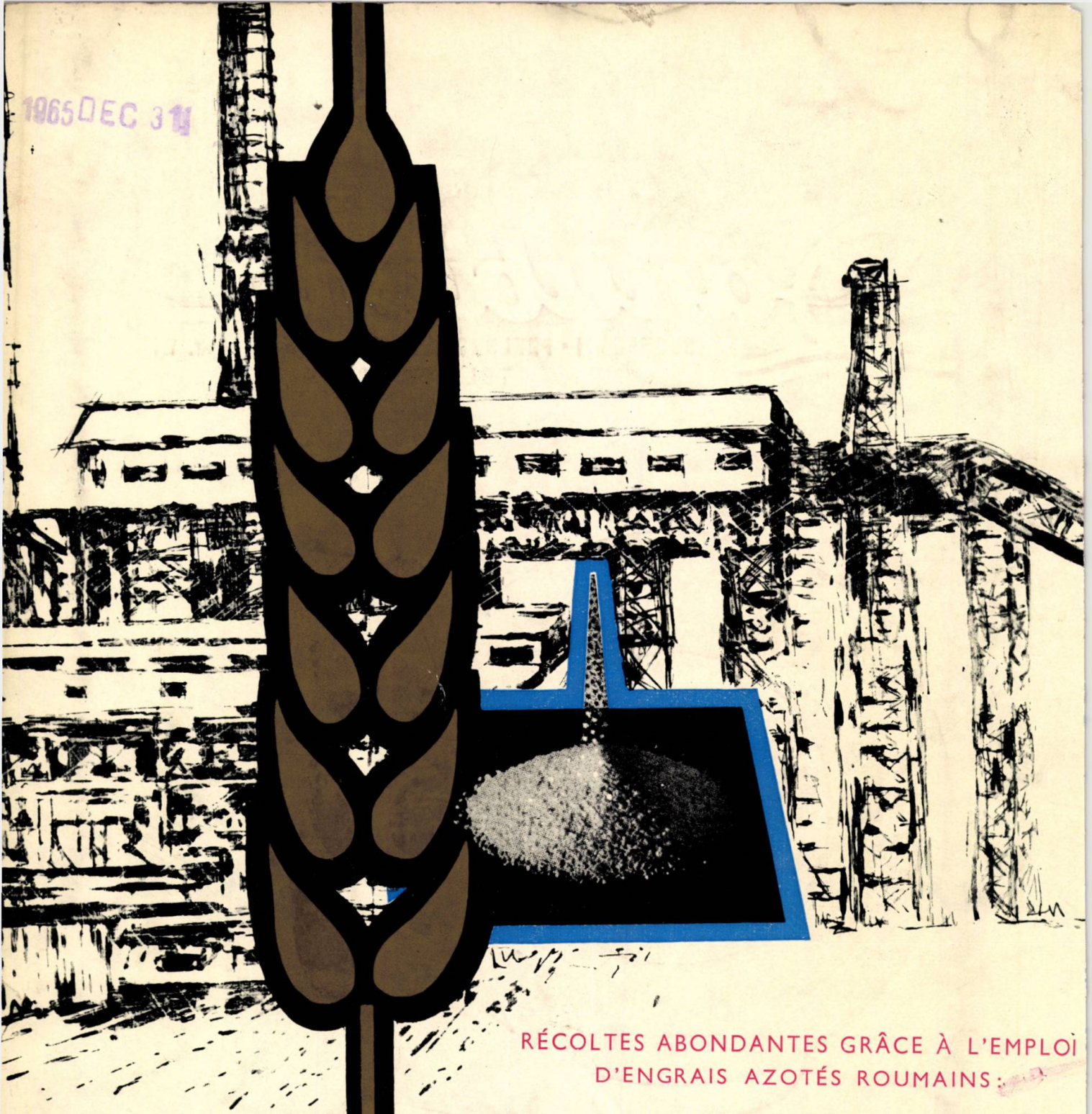


PRODUCE:

ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

PENTRU AUTOTURISME • AUTOCAMIOANE • AUTOBUZE • TROLEIBUZE •
MAȘINI ȘI REMORCI AGRICOLE • TRACTOARE

1965 DEC 31



RÉCOLTES ABONDANTES GRÂCE À L'EMPLOI D'ENGRAIS AZOTÉS ROUMAINS:

AZOTATE D'AMMONIUM

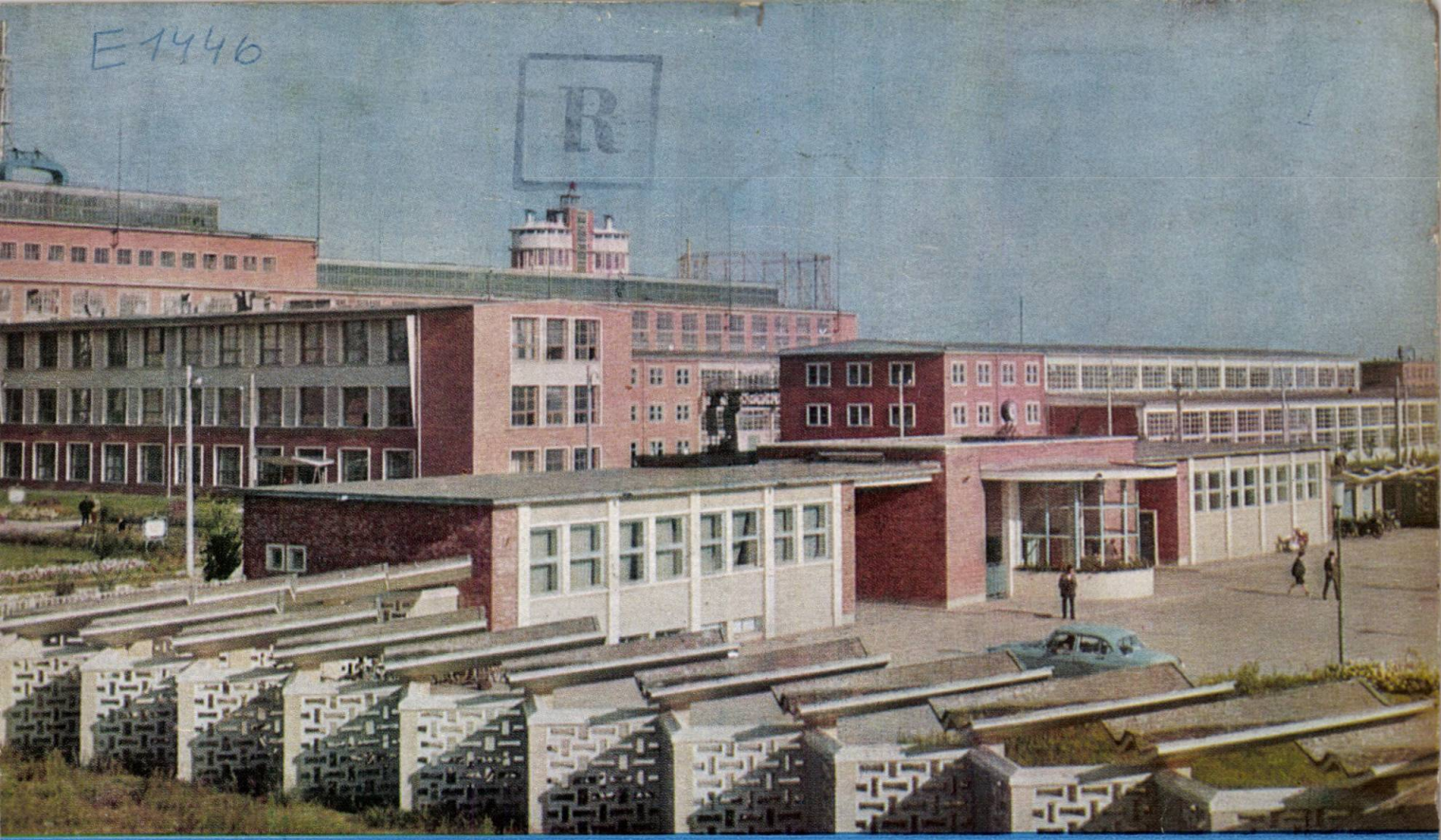
granules avec une teneur de min. 34,50% d'azote total (par rapport à la substance sèche)

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE • 10, Bd. Republicii B.P. 525
Télex: 184 et 185 • Téléphone: 16.06.36 • Télégrammes: Chimimport—Bucarest

E1446



REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

AUGUST 1965
Vol. 16, p. 343—406

8

BUCUREȘTI
ROMÂNIA

COMBINATUL CHIMIC—FĂGĂRAȘ

OFERĂ SPRE VÎNZARE:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFIT DE SODIU

N.I. 2449/1962

Deșeu rezultat de la fabricarea fenolului, utilizat la fabricarea hîrtiei și celulozei

SULFAT DE AMONIU

STAS 931/1961

Utilizat la fabricarea medicamentelor, în industria alimentară, tăbăcărie etc.

REVISTA DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Cuprins

D. CĂNILĂ 343—345 O nouă etapă de dezvoltare a industriei chimice

N. POPOVICI 346—351 Noul complex de îngrășăminte chimice din Republica Socialistă România — Combinatul de îngrășăminte chimice de la Turnu-Măgurele. (Partea I)

V. MERCEA, AL. TURASSY, I. JAKÓ și M. FRUCHTER 352—358 Extragerea stibiului din nămolul anodic de la rafinarea electrolitică a plumbului brut decuprat

J. GOLDSTEIN 359—360 Obținerea precipitatului și a oxizilor de pămînturi rare din apatitele de Kola. Nota I

M. PANAITESCU și E. PALTIN 361—365 Sinteza dibenzoilrezorcinolului—absorber de radiații UV

E. DUTKAI 366—371 Piroliza în arc electric a unui amestec de metan cu hidrocarburi parafinice superioare și folosirea căldurii sensibile a gazelor cracate

I. T. RODEANU 372—377 Cercetări privind evaporarea, concentrarea și topirea leșiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent

Cl. MATASĂ 378—381 O nouă sursă de antispumanți

I. A. GERMAN și N. CIOT 382—384 Analiza prin cromatografie de gaze a derivaților cloruraţi ai metanului și etanului

P. GH. ZUGRĂVESCU 384—385 Metodă electrochimică pentru determinarea urmelor de hidrogen în gaze

GR. COȘOVEANU 386—387 Dozarea caprolactamei din relon

SCURTE COMUNICĂRI

O. MAIOR 388—389 Chimia fenoxatiinei. Observații asupra β-clorpropionării fenoxatiinei

I. GRECU și E. CUREA 389—390 Contribuții la studiul dozării sulfatului de dihidrazinoftalazină

I. DRĂGUȘIN 390—391 Noi utilizări ale bisazoderivaților acidului cromotropic în analiza volumetrică

PROTECȚIA MUNCII

391—392

CRONICĂ

392—395

DOCUMENTARE

396—402

INFORMAȚII ECONOMICE

403—404

CĂRȚI NOI

405—406

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**. ing. **I. Velea**, prof. dr. ing, **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de îngrășăminte cu azot Piatra-Neamț.

Our frontcover shows a view of the N—fertilizer work of Piatra-Neamț.

Химический комбинат Пятра Нямц.

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

produce și livrează:

NAFTENAȚI METALICI

sicativi de calitate superioară în următoarele sortimente:

- naftenat de mangan
- naftenat de plumb
- naftenat de cobalt
- soluție de naftenat de cobalt
- soluție de naftenat de cupru
- soluție de naftenat de calciu
- soluție de naftenat de zinc
- soluție de naftenat de fier

Se utilizează ca sicativi în industria lacurilor, a emailurilor, a vopselelor și a cernelurilor poligrafice.

Se livrează în bidoane de 20 l și în butoaie de 200 l.

Contents

D. CĂNILĂ

A new development stage in the chemical industry 343

N. POPOVICI,

The new production complex for chemical fertilizers of the Socialist Republic of Rumania. The chemical fertilizer work Turnu Măgurele 346

V. MERCEA, AL. TURASSY, I. JAKO and M. FRUCHTER,

Stibium extraction from the anodic mud obtained from the electrolytic refining of decoppered crude lead 352

J. GOLDSTEIN,

The obtention of phosphate precipitate and rare earth oxides from Kola apatites. Note I 359

M. PANAITESCU and E. PALTIN,

The synthesis of the U.V.-ray absorbent dibenzoil-resorcinol 361

E. DUTKAI,

The electric-arc pyrolisis of a mixture of methane and superior paraffin hydrocarbons and the utilization of the sensible heat of cracked gases 366

I. T. RODEANU,

Researches concerning the evaporation, concentration and melting of caustic soda lyes in descending liquid layer 372

CL. MĂTASĂ,

A new source of antifoaming agents 378

I. A. GERMAN and N. CIOT,

Analysing the chlorinated derivatives of methane and ethane by gas chromatography 382

P. GH. ZUGRĂVESCU,

An electrochemical method for determining the hydrogen traces in gases .. 384

GR. COȘOVEANU,

The determination of caprolactam in relon 386

BRIEF REPORTS

O. MAIOR,

The chemistry of phenoxatiine. Some observations regarding the β-chloropropionation of phenoxatiine 388

I. GRECU and E. CUREA,

Contributions to the study of dihydrazinophtalazine sulphate determination 389

I. DRĂGUȘIN,

New utilisations of the bis-azoderivatives of the chromotropic acid in the volumetric analysis 390

LABOUR PROTECTION 391
CHRONICLE 392
DOCUMENTATION 396
ECONOMIC NEWS 404
NEW BOOKS 405

N. Popovici: **The new production complex for chemical fertilizers of the Socialist Republic of Rumania. The chemical fertilizer work Turnu Măgurele.**

The first part of the article presents the technical-economical considerations leeding to the choice of the emplacement of the work on the Danube shore, the technical problems connected with this emplacement, as well as the elements which ensure a maximal efficiency of this industrial unit. Among them, the modern technique of the installations and the rational and integrated profile are standing first.

In the second part, a description is given of the sulphuric acid plant, outlining the modern technical elements and the critical analysis of the results obtained after one year operation.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 346
D.C. 631.812.006.3 : 66.013.5

V. Mercea, Al. Turassy, I. Jako and M. Fruchter: **Stibium extraction from the anodic mud obtained from the electrolytic refining of decoppered crude lead.**

The processing of anodic muds obtained from the electrolytic refining of crude lead by an electrolytic method is suggested. The electrolyte consists of stibium fluoride and buffer substances for maintaining the *p*H between 3.5—4. During the electrolysis, stibium and arsenic are mostly dissolved, the other metals (Bi, Cu, Ag) remaining in the secondary mud from which they are turned to account by usual pyrometallurgical processes. The electrolytic cell is of the diaphragm cell type to ensure the falling out of pure stibium on the cathode. The electrolyte is continuously purified by cementation with stibium powder and corrected by treatment with stibium sulphate obtained directly from the initial anodic mud. A stibium extraction yield of more than 90% is obtained, the remaining metals being easily extractible from the secondary mud.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 352
D.C. 669.753.7 :669.447.004.8

J. Goldstein: **The obtention of phosphate precipitate and rare earth oxides from Kola apatites Note I.**

A new technology has been established for the simultaneous production of the phosphate precipitate and lanthanide oxides (rare earths) from Kola apatites.

The Kola apatites are dissolved in hydrochloric acid and the solution obtained is neutralized at a *p*H = 1.6. A mud with lanthanide compounds is separated and then purified by oxalic-acid precipitation. Lanthanide oxides are obtained after a final calcination.

The solution obtained after the rare earth separation is neutralized at a *p*H = 4.5, and a P-fertilizer. presenting 35% assimilable P_2O_5 when dried is separated.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 359
D.C. 661.632.13 :669.85/.86.3

M. Panaitescu and E. Paltin: **The synthesis of the U.V.-ray absorbent dibenzoil-resorcinol.**

Some aspects of the photochemical degradation of polymers are presented in a study dealing with the synthesis of a U.V.-ray absorbent requisite for the light-stabilization of vinyl resins — the dibenzoil-resorcinol.

The purpose of this study was to establish the technological manufacturing parameters and the possibility of obtaining the product at different purity levels.

Some preliminary results concerning the evaluation of the stabilization capacity of the absorbent folowed on polyvinyl chloride samples under different atmospheric conditions are given.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 361
D.C. 547.577.07 :678.743.22.04

E. Dutkai: **The electric-arc pyrolisis of a mixture of methane and superior paraffin hydrocarbons and the utilization of the sensible heat of cracked gases.**

The experimental results are given of some tests carried out for determining the possibilities of reducing the specific consumption of electric power associated with acetylene obtention by means of the electric-arc pyrolisis of methane. For this purpose, a methane-butane mixture has been introduced into the pyrolisis reactor and the sensible heat of cracked gases has been used for the pyrolisis of some petrol-type liquid hydrocarbons.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 366
D.C. 662.766.4.092.193

I. T. Rodeanu: **Researches concerning the evaporation, concentration and melting of caustic soda lyes in descending liquid layer.**

After discussing the evaporation, concentration and melting of caustic soda lyes in film, the author points out the results of some pilot-stage researches concerning the evaporation, concentration and melting of caustic soda lyes in descending liquid layer.

The researches carried out substantiate the exploitation of the technological process emphasizing the dependence of this process on the thermic regime. The basic elements of heat transfer, requiered in designing industrial installations are also established.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 372
D.C. 661.322.11.047.59.001.6

P. Gh. Zugrăvescu: **An electrochemical method for determining the hydrogen traces in gases.**

The electrochemical method used to determine the hydrogen traces in gases is based on the oxidation of the molecular hydrogen adsorbed on the platinated-platinum anode of the cell:

$$(+)\ \text{Pt.pt.}\ (H_2)/Hg_2Cl_2,\ KCl,\ HCl/Hg_2Cl_2/Hg\ (-)$$
solution

The potential difference between the two electrodes gives rise to an electric current of the mμA order proportional to the hydrogen concentration up to 0.1%.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 384
D.C. 546.11.04: 545.37

Содержание

Д. КЭНИЛЭ,
Новый этап развития химической промышленности 343

Н. ПОПОВИЧ,
Новый комплекс производства химических удобрений в Социалистической Республике Румынии, комбинат химических удобрений в Турну-Мэгуреле 346

В. МЕРЧА, А. ТУРАССИ, И. ЖАКО и М. ФРУХТЕР
Извлечение сурьмы из анодного шлама при электролитическом рафинировании сырого обезмеженного свинца 352

Ж. ГОЛЬДШТЕЙН,
Получение преципитата и окислов редких земель из кольских апатитов 359

М. ПАНАИТЕСКУ и Е. ПАЛТИН,
Синтез дибензоил-резорцинола, абсорбента ультрафиолетовых лучей 361

Е. ДУТКАЙ,
Пиролиз в электрической дуге смеси метана с высшими парафиновыми углеводородами и использование скрытого тепла крекинг — газа 366

И. Т. РОДЯНУ,
Исследования в области выпаривания, концентрирования и плавки щелочей каустической соды в нисходящем слое жидкости 372

К. МЭТАСЭ,
Новый источник пеногасителей 378

И. А. ГЕРМАН и Н. ЧИОТ,
Газо-хроматографический анализ хлорированных производных метана и этана 382

П. Г. ЗУГРАВЕСКУ,
Электрохимический способ определения следов водорода в газах 384

Г. КОШОВЯНУ,
Определение капролактама в релоне 386

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О. МАЙОР,
Химия феноксатиина. Замечания в связи с β-хлорпропионированием феноксатиина 388

И. ГРЕКУ и Е. ЧУРЯ,
К вопросу изучения определения сульфата дигидразинофталазина 389

И. ДРЭГУШИН,
Новые области применения бисазопроизводных хромотроповой кислоты в волюметрическом анализе 390

ОХРАНА ТРУДА 391
ХРОНИКА 392
ДОКУМЕНТАЦИЯ 396
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 403
НОВЫЕ КНИГИ 405

Н. Попович: **Новый комплекс производства химических удобрений в Социалистической Республике Румынии комбинат химических удобрений в Турну-Мэгуреле.**

В первой части статьи приводятся технико-экономические соображения, заложенные в основу выбора месторасположения этого завода на берегу Дуная, причем рассматриваются технические вопросы, связанные с этим размещением, а также элементы, учтенные для обеспечения максимальной эффективности этого индустриального объекта, в котором современный технический уровень установок и рациональный профиль всего комплекса играют первостепенную роль.
Во второй части статьи дается описание сернокислотной установки, причем отмечаются новейшие технические элементы установки, а также подвергаются критическому анализу результаты, полученные в течение периода эксплуатации, превышающего 1 год.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 346
Д.К. 631.812.006.3:66.013.5

В. Мерча, А. Турасси, И. Жако и М. Фрухтер: **Извлечение сурьмы из анодного шлама при электролитическом рафинировании сырого обезмеженного свинца.**

Предлагается обработка анодных шламов, получаемых при рафинировании сырого свинца электролитическим способом. Электролит состоит из сурьмянистого фторида и тампонирующих веществ для поддержания значения pH в пределах 3,5—4. В ходе электролиза имеет место растворение наибольшей части сурьмы и мышьяка, а остальные металлы (Bi, Cu, Ag) остаются во вторичном шламе, из которого извлекаются известными пирометаллургическими способами. Электролитическая ячейка диафрагмового типа, обеспечивает отложение чистой сурьмы на катоде. Электролит непрерывно очищается цементированием сурьмянистым порошком и корригируется обработкой сульфатом сурьмы, непосредственно получаемым из исходного анодного шлама. Выход получаемой сурьмы превышает 90%, причем остальные металлы легко извлекаются из вторичного шлама.

Rev. Chim **16**, 8, p. 352
Д.К. 669.753.7:669.447.004.8

Ж. Гольдштейн: **Получение преципитата и окислов редких земель из кольских апатитов. Заметка I.**

Разработана новая технология одновременного производства фосфатного преципитата и лантанидных окислов (редких земель) из кольских апатитов.
Кольские апатиты растворяются в соляной кислоте; получаемый раствор нейтрализуется до pH = 1,6, причем отделяется шлам с лантанидными соединениями, очищаемый осаждением щавелевой кислотой. При этом, после кальцинации в конечной фазе, получаются лантанидные окислы.
Раствор, получаемый после отделения редких земель, нейтрализуется до pH = 4,5, причем отделяется фосфорное удобрение, содержащее в сухом виде 35% ассимилируемой P_2O_5.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 359
Д.К. 661.632.13:669.85/.86.3

М. Панаитеску и Е. Палтин: **Синтез дибензоил-резорцинола, абсорбента ультрафиолетовых лучей.**

В статье освещается ряд аспектов фотохимического разрушения полимеров. Автор рассматривает синтез абсорбента ультрафиолетовых лучей, соответствующего стабилизации к свету виниловых смол — дибензоил-резорцинола.
Работа преследовала установление технологических производственных параметров и получение продукта различной степени чистоты.
Приводится ряд предварительных результатов оценки стабилизирующей способности абсорбента в различных атмосферных условиях для образцов полихлорвинила.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 361
Д.К. 547.577.07:678.743.22.04

Е. Дуткай: **Пиролиз в электрической дуге смеси метана с высшими парафиновыми углеводородами и использование скрытого тепла крекинг — газа.**

Освещаются экспериментальные результаты испытаний по снижению удельного расхода электроэнергии при процессе получения ацетилена пиролизом метана в электрической дуге. С этой целью в пиролизный реактор была введена смесь метана и бутана и использовалось скрытое тепло крекингого газа для пиролиза жидких углеводородов бензинового типа.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 366
Д.К. 662.766.4.092.193

И. Т. Родяну: **Исследования по выпариванию, концентрированию и плавлению щелочей каустической соды в нисходящем жидком слое.**

В статье рассматривается выпаривание, концентрирование и плавление щелочей каустической соды в виде пленки и излагаются результаты исследований, предпринятых в полупромышленном масштабе по выпариванию, концентрированию и плавлению щелочей каустической соды в нисходящем слое жидкости.
Предпринятые исследования преследовали цель дать обоснование технологического процесса эксплуатации, выявить зависимость технологического режима от теплового, при котором имеет место процесс, а также установить расчетные данные, лежащие в основе теплопередачи, необходимые для проектирования промышленных установок.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 372
Д.К. 661.322.11.047.59.001.6

П. Г. Зугравеску: **Электрохимический способ определения следов водорода в газах.**

Электрохимический метод определения следов водорода в газах основан на окислении молекулярного водорода, адсорбируемого на платинированном платиновом аноде элемента:

$$(+)\ \text{Pt. pt. } (H_2)\ Hg_2Cl_2,\ KCl,\ HCl/Hg_2Cl_2/Hg\ (-)$$
раствор

Создаваемая между электродами разница потенциала ведет к образованию электрического тока порядка μмка, пропорционального концентрации водорода до 0,1%

Rev. Chim. **16**, 8, p. 384
Д.К. 546.11.04:545.37

Inhalt

D. CĂNILĂ,
Eine neue Entwicklungsetappe in der chemischen Industrie 343

N. POPOVICI,
Ein neues Komplexwerk für chemische Düngemittel in der Sozialistischen Republik Rumänien. Das Kombinat für chemische Düngemittel Turnu Măgurele 346

V. MERCEA, AL. TURASSY, I. JAKO und M. FRUCHTER,
Die Gewinnung von Antimon aus dem anodischen Schamm bei der elektrolytischen Raffination des entkupferten Rohbleies 352

J. GOLDSTEIN,
Die Herstellung von Präzipitat und Oxiden der seltenen Erden aus Kola-Apatiten. I. 359

M. PANAITESCU und E. PALTIN,
Die Synthese des Dibenzoyl-resorcins, ein Absorbtionsmittel für UV-Strahlungen 361

E. DUTKAI,
Die Lichtbogen-Pyrolyse eines Gemisches von Methan und höheren paraffinischen Kohlenwasserstoffen und die Verwertung der Abwärme der Crackgase 366

I. T. RODEANU,
Untersuchungen über die Verdampfung, Konzentrierung und Schmelzung der Ätznatronlaugen in absinkender Flüssigkeitsschicht 372

CL. MĂTASĂ,
Eine neue Quelle von Entschäumungsmitteln 378

I. A. GERMAN und N. CIOT,
Die gas-chromatographische Bestimmung der chlorierten Methan- und Äthanderivate 382

P. GH. ZUGRĂVESCU,
Eine elektrochemische Bestimmungsmethode für Wasserstoffspuren in Gasen 384

GR. COŞOVEANU,
Die Bestimmung von Kaprolactam in Relon 386

KURZREFERATE

O. MAIOR,
Die Chemie des Phenoxathiins. Bemerkungen über die β-Chlorpropionierung des Phenoxathiins 388

I. GRECU und E. CUREA,
Beiträge zum Studium der Bestimmung von Dihydrazinophtalazin-Sulfat 389

I. DRĂGUŞIN,
Neue Anwendungen der Bis-Azoderivate der Chromotropsäure in der volumetrischen Analyse 390

ARBEITSSCHUTZ 391
CHRONIK 392
DOKUMENTIERUNG 396
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 403
NEUE BÜCHER 405

N. Popovici: **Ein neues Komplexwerk für chemische Döngemittel in der Sozialistischen Republik Rumänien. Das Kombinat für chemische Düngemittel Turnu Măgurele.**

Im ersten Teil des Artikels werden die technisch-wirtschaftlichen Aspekte die zur Wahl der Lage dieses Werkes am Donau-Ufer, als auch die Elemente welche eine maximale Wirtschaftlichkeit dieses industriellen Objektivs sicherten, dargelegt. Von diesen Elementen stehen in erster Linie die moderne Technik der Anlagen und das rationelle und intergrierte Profil des Komplexes.

Im zweiten Teil, beschreibt der Verfasser die Schwefelsäureanlage mit Hinweis auf die modernen technischen Elemente und gibt einen kritischen Überblick der nach einjährigem Betrieb erzielten Ergebnisse.

Rev. Chim. **16**, 8, S. 346
D.K. 631.812.006.3:66.013.5

V. Mercea, Al. Turassy, I. Jako und M. Fruchter: **Die Gewinnung von Antimon aus dem anodischen Schlamm bei der elektrolytischen Raffination des entkupferten Ronbleies.**

Es wird ein elektrolytisches Verfahren zur Verarbeitung der bei der Rohblei-Raffination anfallenden anodischen Schlämme dargelegt. Der Elektrolyt besteht aus Antimonfluorid und Puffer-Substanzen zwecks Einhaltung eines *p*H-es von 3,5—4. Im Laufe der Elektrolyse gehen Antimon und Arsen vorwiegend in Lösung; die restlichen Metalle (Bi, Cu, Ag) bleiben im sekundären Schlamm und werden durch die üblichen pyrometallurgischen Verfahren verwertet.

Die Elektrolyse-Zelle ist mit einem Diaphragm versehen zwecks Abscheidung des reinen Antimons an der Katode. Der Elektrolyt wird laufend durch Zementierung mit Antimonpulver gereinigt und die Zusammensetzung mit Antimonsulfat, das direkt aus dem anodischen Schlamm hergestellt wird, korrigiert. Die Ausbeute des Antimons beträgt über 90%.

Rev. Chim. **16**, 8, S. 352
D.K. 669.753.7:669.447.004.8

J. Goldstein: **Die Herstellung von Präzipitat und Oxyden der seltenen Erden aus Kola-Apatiten. I.**

Es wird eine neue Technologie für die gleichzeitige Herstellung von Dicalciumphosphat-Präzipitat und Oxyden der seltenen Erden aus Kola-Apatiten festgelegt. Die Kola-Apatiten werden in Salzsäure gelöst, die Lösung auf $pH = 1,6$ neutralisiert und der Schlamm welcher die Seltenerdverbindungen enthält, mit Oxalsäure gereinigt. Nach Kalzinierung des Schlammes wurden die Oxyde der seltenen Erden erhalten.

Die bei der Trennung der seltenen Erden erhaltene Lösung wird auf $pH = 4,5$ neutralisiert. Auf diese Weise wurde ein Phosphordüngemittel mit 35% assimilierbarem P_2O_5 (in der Trockensubstanz) erhalten.

Rev. Chim. **16**, 8, S. 359
D.K. 661.632.13:669.85/.86.3

M. Panaitescu und E. Paltin: **Die Synthese des Dibenzoil-resorcins, ein Lichtschutzmittel gegen UV-Strahlungen.**

Die Verfasser legen einige Aspekte des photochemischen Abbaues der Polymere dar. Es wird die Synthese eines UV-Lichtschutzmittels—Dibenzoiyl-resorcin—beschrieben, das zur Erhöhung der Lichtbeständigkeit von Vinylharzen dienen soll. Es wurden die technologischen Parameter und die Reinigung des Produktes untersucht. Die Arbeit legt einige vorläufige Ergebnisse über die Prüfung der Lichtschutzwirksamkeit des Mittels unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen im Falle des Polyvinylchlorids dar.

Rev. Chim. **16**, 8, S. 361
D.K. 547.577.07:678.743.22.04

E. Dutkai: **Die Lichtbogen-Pyrolyse eines Gemisches von Methan und höheren paraffinischen Kohlenwasserstoffen und die Verwertung der Abwärme der Crackgase.**

Es werden die Versuchsergebnisse zur Verminderung des spezifischen Verbrauches an Elektroenergie beim Pyrolyse-Verfahren zur Lichtbogenspaltung des Methans zwecks Herstellung von Acetylen dargelegt. Zu diesem Zweck wurde im Pyrolyse- Reaktor ein Methan-Butan-Gemisch eingebracht und die Abwärme der Crackgase zur Pyrolyse von flüssigen Kohlenwasserstoffen vom Benzin-Typ verwendet.

Rev. Chim. **16**, 8, S. 366
D.K. 662.766.4.092.193

I. T. Rodeanu: **Untersuchungen über die Verdampfung, Konzentrierung und Schmelzung von Ätznatronlaugen in absinkender Flüssigkeitsschicht.**

Der Artikel legt die Forschungsergebnisse der in einer Versuchsanlage durchgeführten Verdampfung, Konzentrierung und Schmelzung der Ätznatron-Laugen in absinkender flüssiger Schicht dar.

Die Forschungsarbeiten bezweckten die Begründung des technologischen Betriebsprozesses, heben das Verhältnis zwischen dem technologischen und dem thermischen Regime, in dem der Prozess stattfindet hervor und bestimmen die Berechnungselemente für die Wärmeübertragung für die Projektierung der grosstechnischen Anlagen.

Rev. Chim. 16 8. S. 372
D.K. 661.322.11.047.59.001.6

P. Gh. Zugrăvescu: **Eine elektrochemische Bestimmungsmethode für Wasserstoffspuren in Gasen.**

Das elektrochemische Verfahren zur Bestimmung von Wasserstoffspuren in Gasen beruht auf der Oxydation des an der platinierten Platin-Anode des elektrischen Elementes:

$$(+)\ \text{Pt.pt.}\ (H_2)/Hg_2Cl_2,\ KCl,\ HCl/Hg_2Cl_2/Hg\ (-)$$
Lösung

adsorbierten molekularen Wasserstoffes. Die Potentialdifferenz zwischen den zwei Elektroden führt zur Entstehung eines elektrischen Stromes der Grössenordnung von einigen mμA, der dem Wasserstoffgehalt bis 0,1% proportionell ist.

Rev. Chim. **16**, 8, S. 384
D.K. 546.11.04:545.37

Sommaire

D. CĂNILĂ,
Une nouelle étappe de developpement dans l'industrie chimique 343

N. POPOVICI,
Un nouveau complexe d'engrais chimiques en Republique Socialiste de Roumanie. Le Combinat d'engrais chimiques de Turnu Măgurele 346

V. MERCEA, AL. TURASSY, I. JAKO et M. FRUCHTER,
Extraction de l'antimoine a partir de la boue anodique, provenant du raffinage électrolytique du plomb brut décuivré 352

J. GOLDSTEIN,
Obtention du précipité et des oxydes des terres rares à partir des apatites de Kola. Note I 359

M. PANAITESCO et E. PALTIN,
Synthèse de la dibenzoyl-résorcine, absorbant de radiations U.V. 361

E. DUTKAI,
Pyrolyse à l'arc électrique d'un mélange de méthane et d'hydrocarbures paraffiniques supérieurs et utilisation de la chaleur sensible des gaz craqués 366

I. T. RODEANU,
Recherches sur l'évaporation, la concentration et la fusion des lessives de soude caustique en couche de liquide descendante 372

CL. MATASA,
Une nouvelle source d'antimousses 378

I. A. GERMAN et N. CIOT,
Analyse des dérivés chlorés du méthane et de l'éthane par chromatographie en phase gazeuse 382

P. GH. ZUGRAVESCO,
Méthode électrochimique pour le dosage des traces d'hydrogène dans les gaz 384

GR. COSOVEANU,
Dosage du caprolactame dans le « Relon » 386

BRÈVES COMMUNICATIONS

O. MAIOR,
Chimie de la phénoxatine. Observations sur la β-chloropropionylation de la phénoxatine 388

I. GRECO et E. CUREA,
Contribution à l'étude du dosage du sulfate de dihydrazinophtalazine 389

I. DRĂGUSIN,
Nouvelles applications des bis-azodérivés de l'acide chromotropique dans l'analyse volumétrique 390

SÉCURITÉ DU TRAVAIL 391
CHRONIQUE 392
DOCUMENTATION 396
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES..... 403
LIVRES NOUVEAUX 405

N. Popovici: **Un nouveau complexe d'engrais chimiques en Republique Socialiste de Roumanie. Le Combinat d'engrais chimiques de Turnu Măgurele.**

Dans la première partie de l'article on présente les considérations technico-économiques qui ont presidé au choix de l'implantation de cette usine au bord du Danube, les problèmes techniques découlant de cette implantation ainsi que les éléments qui ont été pris en considération en vue de garantir une efficacité maxima à cet objectif industriel dans lequel la technique moderne des installations et son profil rationnel et integré occupent la première place.

Dans la deuxième partie on présente l'installation d'acide sulfurique en mettant en evidence les éléments techniques les plus modernes qui en font partie; on fait, de même, une analyse critique des résultats obtenus au cours de l'exploitation pendant plus d'un an.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 346
C.D. 631.812.006.3:66.013.5

V. Mercea, Al. Turassy, I. Jako et M. Fruchter: **Extraction de l'antimoine à partir de la boue anodique provenant du raffinage électrolytique du plomb brut décuivré.**

Le traitement des boues anodiques provenant du raffinage électrolytique du plomb brut par un procédé électrolytique est préconisé. L'électrolyte se compose de fluorure d'antimoine et de substances-tampons destinées à maintenir le *p*H entre 3,5 et 4.

Pendant l'électrolyse il se produit une dissolution de la plus grande partie de l'antimoine et de l'arsenic; les autres métaux (Bi, Cu, Ag) restent dans la boue secondaire d'où ils sont valorisés par des procédés pyrométallurgiques connus. La cellule de l'électrolyse est du type des cellules à diaphragme pour assurer le dépôt sur la cathode de l'antimoine pur. L'électrolyte est purifié en continu par cémentation avec de la poudre d'antimoine et est corrigé par traitement avec du sulfate d'antimoine, obtenu directement à partir de la boue cathodique initiale.

On obtient un rendement d'extraction de l'antimoine de plus de 90% et le reste des métaux est facilement extrait de la boue secondaire.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 352
C. D. 669.753.7 : 669.447.004.8

J. Goldstein: **Obtention du précipité et des oxydes des terres rares à partir des apatites de Kola. Note I.**

On élabore une nouvelle technologie de fabrication concomitante du précipité de phosphates et des oxydes de lantanide (terres rares) à partir des apatites de Kola.
Les apatites de Kola sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique; la solution obtenue est neutralisée jusqu'à *p*H = 1,6 où il se sépare alors une boue de composés de lantanide que l'on purifie par précipitation avec de l'acide oxalique; après calcination on obtient des oxydes de lantanide.
La solution obtenue après séparation des terres rares est neutralisée à *p*H = 4,5 où il se sépare un engrais phosphaté qui, séché, a une teneur de 35% P_2O_5 assimilable.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 359
C.D. 661.632.13 : 669.85/.86.3

M. Panaitesco et E. Paltin: **Synthèse de la dibenzoyl-résorcine, absorbant de radiations U.V.**

Ce travail présente quelques aspects de la dégradation photo-chimique des polymères. L'étude a pour objet la synthèse d'un absorbant de radiations U.V. correspondant pour la stabilisation des résines vinyliques à la lumière, la dibenzoyl-résorcine.
Les recherches ont porté sur la détermination des paramètres technologiques de fabrication et sur l'obtention du produit sous différents degrés de pureté.
On rapporte quelques résultats préliminaires sur l'évaluation de la capacité de stabilisation de l'absorbant, dans des conditions atmosphériques différentes, pour des échantillons de chlorure de polyvinyle.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 361
C.D. 547.577.07 : 678.743.22.04

E. Dutkai: **Pyrolyse à l'arc électrique d'un mélange de méthane et d'hydrocarbures paraffiniques supérieurs et utilisation de la chaleur sensible des gaz craqués.**

On présente les résultats expérimentaux de quelques essais pour reduire la consommation spécifique d'énergie électrique dans le procédé d'obtention de l'acétylène par pyrolyse du méthane à l'arc électrique. Dans ce but, on introduit dans le réacteur de pyrolyse un mélange de méthane et butane et l'on utilise la chaleur sensible des gaz craqués dans la pyrolyse des hydrocarbures liquides du type essences.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 366
C.D. 662.766.4.092.193

I. T. Rodeanu: **Recherches sur l'évaporation, la concentration et la fusion des lessives de soude caustique en couche liquide descendante.**

Ce travail a pour objet l'évaporation, la concentration et la fusion des lessives de soude caustique en film et montre les résultats des recherches entreprises, en phase pilote, sur l'évaporation, la concentration et la fusion des lessives de soude caustique en couche liquide descendante.

Les recherches entreprises ont pour but d'établir le processus technologique d'exploitation, de mettre en evidence l'interdépendance du régime technologique et du régime thermique où se déroule le processus et de fixer les élements de calcul qui servent de base au transfert de chaleur nécessaires à l'élaboration du projet des installations industrielles.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 372
C.D. 661.322.11.047.59.001.6

P. Gh. Zugravesco: **Méthode électrochimique pour le dosage des traces d'hydrogène dans les gaz.**

La méthode électrochimique de dosage des traces d'hydrogène dans les gaz est basée sur l'oxydation de l'hydrogène moléculaire adsorbé sur l'anode de platine platiné de la pile:

$$(+)\ \text{Pt.pt.}\ (H_2)/Hg_2Cl_2,\ KCl,\ HCl/Hg_2Cl_2/Hg\ (-)$$
$$\text{solution}$$

La différence de potentiel crée entre les deux électrodes donne naissance à un courant électrique de l'ordre de mμA proportionnel à la concentration d'hydrogène jusqu'à 0,1%.

Rev. Chim. **16**, 8, p. 384
C.D. 546.11.04 : 545.37

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

O NOUĂ ETAPĂ DE DEZVOLTARE A INDUSTRIEI CHIMICE

D. CĂNILĂ
adjunct al ministrului industriei chimice

Dezvoltarea în ritm susţinut a industriei chimice, pe baza tehnicii celei mai înaintate, este una dintre directivele principale ale politicii economice a partidului în opera de industrializare socialistă a ţării. În anul 1965 producţia globală a acestei ramuri industriale este de 3,6 ori mai mare decît în anul 1959, realizînd în mai puţin de 15 zile o producţie egală cu întreaga producţie chimică a ţării din anul 1938.

Ca urmare a condiţiilor naturale existente şi a succeselor realizate în anii construirii bazei tehnico-materiale a socialismului, industria chimică dispune în prezent de un puternic potenţial tehnic şi economic, materializat în marile combinate chimice construite şi în experienţa acumulată în această perioadă de muncitorii, inginerii şi tehnicienii care activează în acest sector. Bazată pe o analiză ştiinţifică multilaterală a posibilităţilor tehnice şi economice ale ţării noastre, pentru dezvoltarea în continuare a industriei chimice, Rezoluţia Congresului al IX-lea al P.C.R. subliniază: « Industria chimică are un rol de mare însemnătate în dezvoltarea economiei noastre; ea va trebui să satisfacă nevoile agriculturii cu îngrăşăminte, biostimulatori şi antidăunători, cererile de fire şi fibre ale industriei textile, de materiale plastice şi răşini sintetice, de produse chimice ale celorlalte ramuri ale industriei, de medicamente şi de bunuri de consum pentru populaţie », ceea ce arată că produsele industriei chimice au pătruns atît de adînc în activitatea economică, culturală şi socială a vieţii contemporane, încît, alături de consumul de energie electrică şi de carburanţi, consumul de produse chimice poate fi considerat ca unul dintre principalii indicatori reprezentativi ai gradului de dezvoltare atins de un popor.

Importanţa acordată de partid dezvoltării cu preferinţă a industriei chimice, ca factor mobilizator al producţiei materiale şi al progresului tehnic în întreaga economie a ţării noastre, rezultă evident din analiza cifrelor cuprinse în documentele Congresului al IX-lea al P.C.R. În timp ce producţia globală în întreaga industrie va creşte pînă în anul 1970 cu 65%, industria chimică va realiza o producţie de 2,3 ori mai mare decît în anul 1965.

Mijloacele materiale puse la dispoziţia industriei chimice arată, de asemenea, atenţia deosebită acordată de partid menţinerii ritmului înalt de dezvoltare a acestei ramuri a industriei grele: în 1970, aproape 40% din întreaga producţie se va obţine în noile întreprinderi care vor intra în funcţiune în perioada cincinalului.

Conform tendinţelor tehnicii înaintate, industria de sinteză organică se va dezvolta în continuare pe linia producţiei petrochimice, asigurîndu-se totodată dezvoltarea proporţională a industriei produselor anorganice de bază. În politica de folosire a resurselor energetice primare, Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. trasează ca sarcină de bază economisirea hidrocarburilor naturale în scopuri energetice, asigurînd prioritatea consumului acestora drept materie primă pentru dezvoltarea industriei petrochimice. Va începe producţia de olefine gazoase din produse petroliere lichide, dezvoltîndu-se totodată producţia hidrocarburilor aromate, în special a benzenului şi

a *o* -şi *p*-xilenilor. În acest scop a fost studiată posibilitatea construirii unei fabrici de dezalchilare a toluenului şi de izomerizare a *m*-xilenului, asigurîndu-se pe această cale valorificarea superioară a resurselor petroliere lichide şi dezvoltarea în continuare a industriei de fire şi fibre sintetice, a materialelor plastice şi a răşinilor sintetice termorigide, precum şi a producţiei de plastifianţi pentru industria de materiale termoplastice.

În vederea reducerii consumului de energie electrică, se va folosi la fabricarea produselor chimice cu mai mulţi atomi de carbon aproape exclusiv materie primă de origine petrolieră, gazul metan urmînd să fie utilizat numai pentru producţia gazelor de sinteză şi a derivaţilor cloruraţi ai metanului. Economia ce se poate realiza pe această cale prin înlocuirea acetilenei cu alte olefine se cifrează anual la mai multe milioane kWh/an.

Conform calculelor care au stat la baza elaborării Directivelor Congresului al IX-lea al P.C.R., din investiţiile acordate pentru dezvoltarea industriei chimice circa 27% vor fi utilizate pentru sporirea mijloacelor necesare chimizării agriculturii. Ca urmare, producţia de îngrăşăminte va creşte pînă în anul 1970 la circa 3,8 mil. t (peste 1,3 mil. t substanţă activă faţă de 336 mii t substanţă activă cît este prevăzut să se producă în 1965), ceea ce va asigura un consum de 114 kg/ha. De asemenea, în aceeaşi perioadă producţia de insectofungicide şi de biostimulatori va creşte astfel că în anul 1970 problema chimizării agriculturii — factor esenţial al modernizării şi sporirii producţiei agroalimentare — poate fi considerată ca fiind în linii mari realizată. În noile combinate care urmează a fi puse în funcţiune, concentraţia medie a îngrăşămintelor va creşte cu cel puţin 40% faţă de concentraţia care se realizează în fabricile existente. Totodată s-au luat măsuri ca pe viitor întreaga producţie de îngrăşăminte să fie livrată sub formă granulată, ceea ce va mări în mare măsură randamentul biologic al îngrăşămintelor chimice. Conform calculelor efectuate de oamenii de ştiinţă din agricultură, cantitatea de îngrăşăminte ce va fi livrată în anul 1970 echivalează cu un spor de recoltă de cereale boabe egală cu recolta ce se poate realiza pe 5 mil. ha pămînt neîngrăşat, ceea ce înseamnă că potenţialul fertil al suprafeţei arabile va creşte cu cel puţin 50%, ca urmare a măsurilor luate pentru chimizarea integrală a agriculturii din ţara noastră.

Rezultate similare se vor obţine şi în sectorul zootehnic prin administrarea pe scară largă a biostimulatorilor şi a altor produse chimice folosite direct la îngrăşarea animalelor. Experienţa a arătat că îmbogăţirea nutreţurilor cu uree şi biostimulatori permite sporirea producţiei agrozootehnice cu 30—40%, reducerea preţului de cost cu 50% şi accelerarea creşterii şi îngrăşării animalelor cu 20—30%, deoarece azotul conţinut în uree se transformă direct în albumină, reducîndu-se pe această cale necesarul de terenuri întinse pentru cultura nutreţurilor şi păşunatul animalelor. De asemenea, valoarea nutritivă a nutreţurilor cultivate cu îngrăşăminte chimice, fiind după uscare şi macerare echivalentă cu cea a nutreţurilor concentrate, rezultă evident că în următorul cincinal, alături de alte măsuri agrotehnice, producţia agrochimică va constitui factorul principal pentru sporirea producţiei agroalimentare prevăzută în Directive.

O altă sarcină trasată de Congresul al IX-lea al P.C.R. este lărgirea bazei de materii prime a industriei textile. Producţia de fire şi fibre chimice va creşte de la 31 400 t în 1965 la peste 80 000 t în 1970 şi va cuprinde un sortiment bogat de fibre înlocuitoare de lînă, bumbac şi mătase. Capacitatea de producţie de fibre melana va creşte de la 5 000 la 15 000 t/an, o dată cu aplicarea unui procedeu nou de fabricare a monomerului acrilonitril, bazat pe amonoxidarea propilenei. Noul procedeu aplicat la proiectare, mult simplificat faţă de procedeul bazat pe gaz metan, permite reducerea investiţiei specifice cu 30% şi a preţului de cost cu circa 40%, în comparaţie cu aceleaşi cheltuieli realizate la fabrica existentă.

Paralel cu dezvoltarea producţiei de fire şi fibre chimice, industria textilă va primi de la industria chimică cantităţi sporite de coloranţi cu rezistenţe superioare, precum şi un sortiment larg de produse auxiliare, ceea ce va permite îmbunătăţirea procedeelor de finisare a produselor sale. Un deosebit accent se va pune pe fabricarea produselor care conferă ţesăturilor proprietăţi de neşifonabilitate, hidrofobizare şi rezistenţă ridicată la uzură. Producţia de tricloretilenă, un produs larg folosit pentru degresarea fibrelor naturale, va completa contribuţia industriei chimice la îmbunătăţirea aspectului estetic şi a durabilităţii produselor textile puse în circulaţie pentru uzul populaţiei.

Ţinînd seamă de larga lor utilizare, producţia de materiale plastice şi răşini sintetice va creşte la peste 200 000 t în 1970, faţă de 87 300 t cît este prevăzut să se producă în 1965. Creşterea cantitativă a producţiei de materiale plastice va fi însoţită de o diversificare largă a sortimentelor de fabricaţie pentru a corespunde condiţiilor fizico-mecanice şi chimice variate, cerute de consumatori. Se vor pune în fabricaţie materiale plastice noi, rezistente la variaţii de temperatură, precum şi materiale noi pentru izolaţii termice şi fonice. Capacitatea de producţie de polietilenă va creşte de la 24 000 la 72 000 t/an, paralel cu sporirea producţiei de materiale plastice termorigide, atît pe bază de fenol, uree şi melamină cît şi pe bază de caprolactamă, a cărei capacitate va creşte încă în 1966, atingînd în 1970 o producţie de 4,4 ori mai mare faţă de capacitatea existentă. Se va extinde producţia de ţevi flexibile pentru irigaţii, ţevi rigide pentru conducte de apă şi instalaţii tehnologice, urmărindu-se totodată punerea în valoare a experienţei cîştigate în utilizarea conductelor de materiale plastice la transportul produselor petroliere. O creştere importantă va cunoaşte producţia de instalaţii sanitare, piese de maşini, articole electrotehnice, recipiente

şi materiale de ambalaj, atenţia fiind îndreptată spre intensificarea colaborării industriei de materiale plastice cu industriile consumatoare, în vederea extinderii domeniilor de utilizare în toate ramurile economiei naţionale.

Pentru a putea acoperi cererile crescînde ale industriei constructoare de maşini şi ţinînd seamă de volumul sporit de construcţii industriale şi civile, se va construi în Bucureşti o fabrică nouă de lacuri şi vopsele, concomitent cu extinderea şi modernizarea fabricilor existente la Timişoara, Oradea şi Galaţi. Capacităţile noi care vor fi puse în funcţiune vor crea condiţii pentru creşterea producţiei de lacuri şi vopsele de 1,8 ori faţă de producţia anului 1965. Se va extinde producţia de vopsele pe bază de răşini sintetice cu doi componenţi peliculogeni, cu uscare rapidă, ceea ce va reduce sensibil consumul de dizolvanţi şi cu aceasta cheltuielile de protecţie anticorosivă şi de îmbunătăţire a aspectului estetic al obiectivelor vopsite. Va începe producţia de vopsele tip tropical, industria chimică contribuind şi pe această cale la extinderea relaţiilor noastre comerciale cu ţările în curs de dezvoltare.

Creşterea transportului de mărfuri şi a gradului de mecanizare a agriculturii constituie indicatorii principali ai unei economii sănătoase în plină dezvoltare, la care industria chimică va contribui prin sporirea producţiei de anvelope de la 1 300 000 bucăţi în 1965 la 1 900 000 bucăţi în 1970. Se vor pune în fabricaţie sorturi noi de reţele cord şi de negru de fum, care conferă anvelopelor rezistenţă superioară la abraziune şi la şocuri pe terenuri accidentate. Studiile care se desfăşoară în prezent permit să se întrevadă posibilitatea creşterii duratei medii de rulare a anvelopelor cu 10—15% faţă de durata medie de rulare care se realizează în prezent. Datorită îmbunătăţirii calităţii anvelopelor, producţia prevăzută pentru anul 1970 echivalează, de fapt, cu o producţie de 2 100 000 — 2 300 000 bucăţi anvelope şi cu o reducere corespunzătoare a cheltuielilor legate de reechiparea mijloacelor de transport auto cu anvelope noi. Economia ce se poate realiza numai la reechiparea autocamioanelor cu care va fi dotat parcul de autovehicule în următorul plan cincinal se evaluează la 80—100 mil. lei anual.

Analizînd modul în care s-au desfăşurat lucrările de investiţii şi de punere în funcţiune a obiectivelor industriei chimice, construite în perioada 1960—1965, documentele congresului scot în evidenţă factorii negativi care au frînat realizarea investiţiilor şi atingerea parametrilor proiectaţi în termenele prevăzute, contribuind în mare măsură la nerealizarea unor niveluri de producţie prevăzute pe anul 1965.

Conducerea ministerului industriei petrolului şi chimiei, analizînd cauzele acestor întîrzieri a ajuns la concluzia că, pe lîngă îmbunătăţirea aprovizionării tehnico-materiale a şantierelor de construcţie, este necesară în primul rînd ridicarea competenţei tehnice şi organizatorice a cadrelor de conducere din minister şi, îndeosebi, din institutele de proiectare şi din unităţile industriale. Trebuie ţinut seamă că marile combinate chimice construite în anii şesenalului sînt constituite din unităţi de producţie complexe, cu o interdependenţă uneori foarte complicată, astfel că neîndeplinirea sarcinilor trasate numai la una dintre unităţile componente periclitează deseori efortul depus de întregul colectiv al combinatului respectiv. Datorită factorilor complecşi care acţionează asupra procesului, producţia în industria chimică nu se desfăşoară niciodată în concordanţă deplină cu legile teoretice ale ştiinţelor chimice, deoarece aceste legi se referă la condiţii ideale şi nicidecum la condiţiile industriale. Descoperirea cauzelor care frînează atingerea indicatorilor tehnico-economici proiectaţi este în primul rînd o problemă de competenţă tehnică şi de experienţă. De aceea, ridicarea permanentă a competenţei tehnice şi economice a organelor de conducere din institutele de proiectare şi din unităţile industriale este una dintre condiţiile primordiale pentru evitarea în viitor a deficienţelor semnalate în documentele Congresului al IX-lea al P.C.R.

Complexitatea lucrărilor de investiţii şi de punere în funcţiune a unităţilor din industria chimică solicită totodată şi ridicarea competenţei organizatorice a organelor de conducere şi îndrumare. Datorită complexităţii lucrărilor, a căror executare se condiţionează reciproc, mijloacele actuale de coordonare, bazate pe graficele de executare nu mai corespund progresului tehnic actual. În tehnica modernă s-au elaborat metode ştiinţifice de organizare şi urmărire a activităţilor economice cu caracter complex, care permit luarea de măsuri operative în cazul în care, dintr-un motiv oarecare, una dintre faze nu poate fi executată în termenul prevăzut, reducîndu-se pe această cale considerabil termenele de executare şi dare în funcţiune a lucrărilor de investiţii. Însuşirea acestor metode recomandate de literatura de specialitate sub denumirea de CPM (Critical Path Method = metoda pasului critic) şi PERT (Program Evaluation and Review Technique = tehnica precalculării şi examinării proiectelor) ar contribui în mare măsură la ridicarea nivelului ştiinţific de coordonare şi urmărire a lucrărilor de investiţii, precum şi al altor lucrări cu caracter complex din industria chimică.

Anul acesta ziua de 23 August a fost sărbătorită de întregul popor sub semnul perspectivelor măreţe pe care le-a deschis Congresul al IX-lea al P.C.R. În următorii cinci ani se va întări şi mai mult potenţialul economic al ţării noastre, contribuind la ridicarea bunăstării materiale şi culturale a poporului nostru. Bazîndu-se pe experienţa acumulată în anii puterii populare şi sub conducerea organizaţiilor de partid, muncitorii, inginerii şi tehnicienii din uzinele, şantierele şi organizaţiile centrale nu vor precupeţi nici un efort pentru a merita pe deplin încrederea acordată de Congresul al IX-lea P.C.R., creînd condiţiile cele mai favorabile pentru dezvoltarea în continuare a industriei chimice din ţara noastră.

N. Popovici

NOUL COMPLEX DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA — COMBINATUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DE LA TURNU-MĂGURELE

PARTEA I

Combinatul de îngrăşăminte chimice de la Tr. Măgurele reprezintă cea mai modernă unitate de acest fel; această caracteristică este determinată de suma elementelor tehnice care au concurat pentru obţinerea unei economicităţi maxime în construcţia şi exploatarea acestuia.

Realizarea obiectivului principal — economicitatea maximă — este determinată de influenţa cumulată a unei serii de factori importanţi, şi anume: profilul, amplasamentul, tehnologiile, soluţiile tehnice de construcţie şi alimentare cu utilităţi, mecanizarea totală şi nivelul optim de automatizare.

Profilul de bază al combinatului este acela de îngrăşăminte chimice, completat şi cu alte produse integrate funcţional sau tehnologic, sau care reprezintă prelucrări în vederea valorificării unor subproduse.

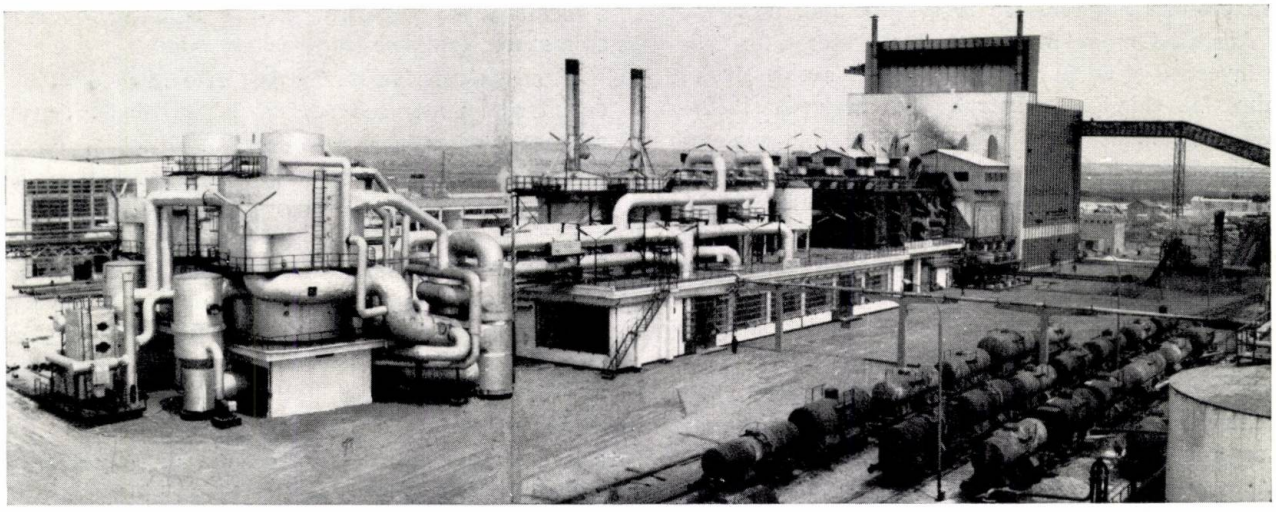
La alegerea sortimentelor de îngrăşăminte s-a ţinut seamă de tipurile noi — concentrate şi compuse —, şi dintre acestea de acelea cu un grad de solubilitate maximă în apă, care, în condiţiile din cîmpia de sud a ţării noastre, s-au dovedit a avea eficienţa maximă în agricultură.

Acestei unităţi industriale i s-a prevăzut un profil de mare capacitate chiar din prima etapă, cu posibilităţi de dezvoltare în continuare, după cum urmează:

— acid sulfuric	300 000 t/an
— îngrăşăminte compuse pe bază de fosfat diamoniacal	400 000 t/an
— exprimat în P_2O_5	120 000 t/an
— amoniac	200 000 t/an
— azotat de amoniu (soluţie)	115 000 t/an
— uree	200 000 t/an
— ape amoniacale	40 000 t/an
— săruri de fluor	circa 5 000 t/an
— sulfat de sodiu	40 000 t/an

De asemenea, în etapa imediat următoare se prevede atît prelucrarea a 500 000 t/an cenuşi de pirită în vederea extragerii metalelor neferoase şi

Fig. 1. Vedere de ansamblu a instalaţiei de acid sulfuric.



transformarea acestora în minereu de fier, cît și extinderea în continuare a producției de îngrășăminte.

Un asemenea profil necesită un volum important de transporturi și de utilități chiar din prima etapă, și anume:

— mărfuri intrate	1 135 000 t/an
— mărfuri ieșite	1 155 000 t/an
— apă tehnologică și de răcire	8 000 m³/h
— energie electrică	57 MW
— abur	156 t/h

Producția de energie obținută prin recuperări:

— energie electrică	10 MW
— abur	98 t/h

Necesitatea unor cantități importante de apă, la care se adaugă un trafic deosebit de materii prime și produse finite, a determinat, din punct de vedere economic, amplasarea acestui complex pe Dunăre, care poate asigura necesarul de apă și transportul în condiții economice.

Aprovizionarea cu pirită necesară fabricării acidului sulfuric se face de la noua exploatare de la Moldova Nouă, situată pe malul Dunării, la circa 100 km în amonte de Orșova, astfel că va putea fi transportată pe toată perioada navigabilă cu șlepuri; fosfații naturali se procură din import, și după transbordarea lor din vapoarele maritime în șlepuri, în portul Galați, ei ajung pe calea apei pînă în portul combinatului Tr. Măgurele.

Îngrășămintele fabricate la combinat se vor distribui în mare parte de-a lungul Dunării prin transportul fluvial, cîmpia din sudul țării fiind o mare zonă consumatoare.

De asemenea, cenușile de pirită care se colectează aici de la diverse fabrici de acid sulfuric, pentru a completa producția proprie de aproape 200 000 t/an, după ce sînt supuse procesului de extracție a metalelor neferoase, sînt expediate pe cale fluvială la combinatul siderurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» de la Galați.

Folosirea într-o măsură apreciabilă a transportului fluvial de către acest combinat, în a cărui producție, specifică industriei de îngrășăminte chimice, cheltuielile de transport au o pondere importantă în prețul de cost al produselor, contribuie la ridicarea eficienței economice a acestei unități industriale.

Uzinele de îngrășăminte se caracterizează, de asemenea, prin aceea că sînt mari consumatoare de utilități și în primul rînd de apă și energie electrică. Posibilitatea de asigurare în condiții economice a acestora influențează în mod favorabil exploatarea în această industrie.

Asigurarea cu energie electrică se realizează în cea mai mare măsură din sistemul național, care a fost continuat pînă la Tr. Măgurele, prin două linii de 110 kV, legate la două stații diferite de transformare, în vederea măririi gradului de siguranță în alimentare. Aceste surse de alimentare cu energie electrică vin să completeze producția internă a combinatului, rezultată în cea mai mare măsură prin recuperările de energie din procesele tehnologice, așa cum se va arăta în continuare, ceea ce contribuie la ridicarea eficienței economice în fabricarea îngrășămintelor.

Producția de abur necesară instalațiilor este asigurată în principal din recuperările tehnologice, după ce aburul a fost trecut în prealabil prin agregatele turbogeneratoare cu contrapresiune din centrală, alese în conformitate cu bilanțul general termoenergetic al combinatului.

Terenul din imediata vecinătate a Dunării în zona Tr. Măgurele, ca de altfel de-a lungul întregului său curs pe teritoriul țării noastre, este impropriu pentru construcții importante, întrucît ori este inundabil, ori este format dintr-un strat gros de loess macroporic, care își micșorează foarte mult rezistența mecanică la umezire și se tasează mult peste limitele admisibile.

Amplasamentele posibile în zona Tr. Măgurele se încadrau într-una dintre aceste două situații. În vederea reducerii la minimum a distanței față de cursul Dunării și pentru punerea în valoare a amenajărilor portuare existente, s-a ales un amplasament în imediata vecinătate a platformei portului în zona inundabilă. Față de importanța obiectivului ce se amplasa, se impunea scoaterea de sub inundație a platformei uzinale, cu un grad maxim de asigurare, ceea ce a necesitat ridicarea platformei cu 4—4,5 m față de cota existentă.

Studii de teren și experimentale, precum și analize economice comparative au dus la concluzia că este posibilă ridicarea platformei în condiții economice prin hidromecanizare cu material luat din Dunăre. În acest scop, pentru crearea platformei uzinei, care ocupă o suprafață de circa 60 ha, s-au adus circa 2 500 000 m³ material din albia rîului, format în majoritate din nisip sau pietriș mărunt.

Natura materialului scos din Dunăre cît și compactarea ce s-a realizat, datorită hidromecanizării, au asigurat o rezistență mecanică de 1,0 kg/cm², ceea ce a permis fundarea directă pe acest material a unor construcții ușoare.

Studiile de teren făcute pe platforma uzinei arătau că stratul natural de fundații format din nisip și pietriș cu rezistențe mecanice bune se găsea la adîncimea de 4 m față de nivelul natural al platformei, deasupra lui găsindu-se aluviuni fine și pămînt vegetal cu o rezistență mecanică foarte scăzută. Din această situație a rezultat concluzia că fundarea construcțiilor grele, care formează majoritatea pe platformă, nu poate fi făcută decît pe piloți, care să pătrundă pînă la stratul natural de pămînt de fundație, avînd deci o lungime de 8—9 m.

Pentru alegerea celor mai bune soluții de fundații cît și pentru o dimensionare economică a acestora s-au făcut numeroase studii și experimentări. Pe

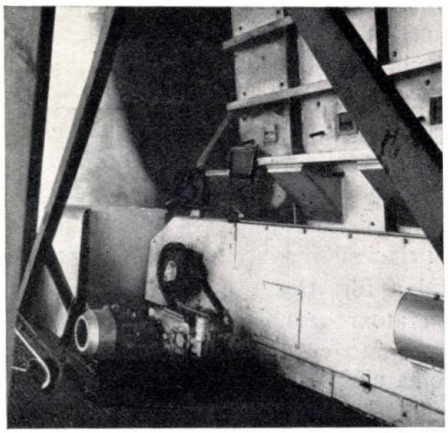


Fig. 2. Alimentarea cuptorului de prăjire în pat fluidizat.

platforma uzinei s-au folosit piloți de beton armat forați, precum și piloți Benotto cu diametrul de 0,8—1,1 m. De asemenea au fost studiate și aplicate diverse soluții de protecție anticorosivă a acestor piloți, în vederea unei rezistențe mărite la agenții chimici în timpul exploatării.

Ținîndu-se seamă de condițiile speciale de teren pe amplasamentul ales, la proiectarea uzinei s-au luat toate măsurile care să ducă la ocuparea unor suprafețe minime de teren, astfel:

— montajul instalațiilor a fost făcut foarte compact, cu desfășurarea pe verticală;

— s-a asigurat amplasarea în vecinătate sau în bloc a secțiilor legate funcțional;

— amplasarea construcțiilor s-a făcut foarte compact, ceea ce a dus la un indice de ocupare a terenului de peste 70%;

— amplasarea rețelelor a fost făcută aerian pe estacade, folosindu-se totodată și susținerea acestora pe construcțiile industriale;

— s-a aplicat sistemul suprapunerii estacadelor de conducte cu acelea de benzi transportoare.

Amplasamentul ales și necesitatea de soluționare economică a întregului ansamblu industrial au ridicat o serie de probleme tehnice noi și dificile, care nu fuseseră întîlnite în cazul altor uzine, totuși acestea au avut o rezolvare favorabilă din partea proiectanților români, cărora le aparține întreaga concepție de construcție a acestui important obiectiv industrial.

La proiectarea acestei uzine o problemă deosebit de importantă care s-a avut în vedere a fost aceea a măsurilor pentru evitarea ajungerii agenților corosivi la piloții fundațiilor.

Din studiile întreprinse și ținînd seama de măsurile de protecție anticorosivă care au putut fi luate, s-a ajuns la concluzia că, în special, datorită eforturilor mecanice de frecare a suprafeței piloților, cît și fisurilor ce pot apărea în timpul funcționării, nu poate fi făcută o protecție de suprafață eficientă. La aceasta se adaugă și caracterul deosebit de permeabil al stratului de teren creat artificial prin hidromecanizare, format din nisip și pietriș. De aceea s-a căutat înlăturarea cauzelor care ar putea duce la infectarea terenului și care ar favoriza formarea unor medii corosive în jurul piloților, deci de a reduce la minimum infiltrațiile scurgerii corosive.

În acest scop s-au aplicat:

— izolarea eficientă a pardoselilor în construcțiile care prelucrează soluții corosive cu foi continue de poliizobutilenă protejate cu două rînduri de placaje ceramice în chit antiacid;

— sistemul de colectare a soluțiilor în canale deschise, acoperite cu grătare în locul scurgerii prin sifoane și conducte nevizitabile;

— la secția de acid fosforic, unde există o aglomerare mare a construcțiilor și cantități importante de ape acide, s-au suprimat orice scurgeri subterane, toate apele nocive fiind colectate într-un vas, unde, împreună cu fosfogipsul, se pompează la bataluri în exteriorul uzinei, după o prealabilă neutralizare;

— la instalația de acid sulfuric, care reprezintă, de asemenea, o sursă importantă de scurgeri acide, s-a prevăzut semnalizarea automată a scurgerilor accidentale de acizi;

— la traseele cu debite mari de ape de scurgere s-a adoptat soluția de construcție a canalelor în formă paralelipipedică izolate antiacid, avînd posibilități ușoare de vizitare, în locul tuburilor ceramice cu mufe, a căror etanșeitate este mai greu de realizat și care se fisurează de multe ori datorită tasărilor inegale de teren și proprietății casante a materialului din care sînt construite.

— pentru traseele cu debite mici, unde s-au prevăzut totuși tuburi ceramice de scurgere a apelor nocive, acestea au fost așezate pe o placă continuă de beton, în vederea măririi rezistenței lor la tasările de teren;

— s-a realizat canalizarea pentru ape meteorice tot în construcția anticorosivă, avînd în vedere posibilitățile infectării apelor pluviale prin dizolvarea sărurilor depuse pe terenul învecinat sau pe acoperișurile clădirilor etc.

Toate aceste măsuri, deși sînt generate de cheltuieli suplimentare, s-au apreciat ca necesare, pentru a se reduce la minimum posibilitățile de corodare a piloților care ar avea consecințe extrem de grave, ținînd seamă de faptul că cele mai importante construcții industriale din combinat sînt fundate pe piloți și că o verificare continuă a acestora în timpul exploatării în vederea luării de măsuri preventive este dificilă și greu de asigurat.

★

Elementele determinante ale economicității acestui complex industrial se reflectă în tehnicitatea instalațiilor industriale care îl compun, dintre care prezentăm în continuare instalația de acid sulfuric.

Această instalație va avea o capacitate finală de 900 t/zi H_2SO_4 MH și este formată din trei linii tehnologice de 300 t/zi fiecare, prelucrînd prin proce-

deul de contact pirită flotată. Dintre acestea, două linii tehnologice sînt în funcțiune din iunie 1964.

Prăjirea piritei într-o linie tehnologică de 300 t/zi se realizează într-un singur cuptor în pat fluidizat, avînd o suprafață de fluidizare de 18 m².

Alimentarea piritei se realizează direct cu o bandă metalică cu plăci, cu funcționare continuă, fiind suprimat alimentatorul cu taler cu pîlnie mobilă din alte instalații (fig. 2).

Sub un buncăr cu două deschideri paralele este montată cîte o bandă metalică cu viteză variabilă. Alimentatorul funcționează continuu, fiind antrenat printr-un variator de viteză PIV cu reglare de la tabloul central al secției. Întrucît alimentatorul este format dintr-o serie de plăci, descărcarea materialului se face intermitent, pe măsură ce fiecare placă se înscrie pe cele două roți cu alveole ale axului motor în formă poligonală.

Descărcarea unei plăci se realizează la intervale de 7—8 s, cu o cantitate de aproximativ 24—28 kg pirită.

Deși pirita folosită în instalație este, de obicei, umedă, cu 8—10% apă, iar alimentarea se realizează intermitent în porțiuni relativ mari, totuși funcționarea cuptorului nu este influențată, datorită stabilității termice mari a agregatului și fenomenului de dispersare a materialului, care are loc prin efectul cumulat al fluidizării și evaporării apei în momentul căderii lui în cuptor.

Din exploatarea de pînă acum a rezultat că este util ca cele două alimentatoare de sub buncărul de pirită să funcționeze alternativ, timp de 4—5 ore, pentru a se evita blocarea piritei, deasupra alimentatorului de rezervă, prin tasare, și, mai ales, pentru a se evita încălzirea accentuată a alimentatorului, datorită radiațiilor termice din patul fluidizat; acestea se produc la gura de alimentare a cuptorului și provoacă, după cum s-a observat, ruperea prematură a bolțurilor ce leagă plăcile alimentatorului.

În cadrul uzinei se studiază îmbunătățirea construcției acestui utilaj în vederea măririi perioadei sale de funcționare neîntreruptă, pentru a ușura exploatarea.

Această soluție de alimentare a cuptoarelor de capacități mari se poate aprecia ca fiind bună, stabilind siguranță suficientă în exploatare, ceea ce justifică alegerea ei, fiind și mai economică.

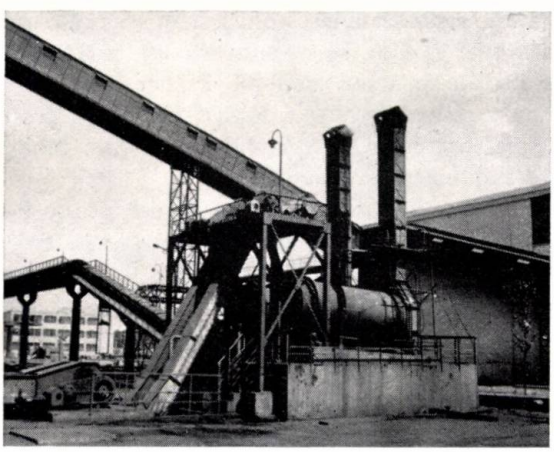


Fig. 3. Transportul și răcirea cenușii de pirită.

La acest tip de cuptor s-a prevăzut soluția montării ștuțului de ieșire a gazelor în boltă, iar intrarea în cazanul recuperator se realizează pe peretele frontal. Această soluție, care s-a dovedit a fi mai bună decît aceea cu ieșire laterală a cuptoarelor mai vechi, a necesitat însă o soluție constructivă și o execuție specială a bolții cuptorului care să facă posibilă înscrierea ștuțului conductei de gaze, cu un diametru de 2 000 mm.

În ceea ce privește echiparea cuptorului cu aparate de măsură, control și automatizare, aceasta s-a făcut la nivelul cerințelor tehnologice și al optimului economic.

Se măsoară și se înregistrează temperatura în cuptor la diverse niveluri: la baza stratului fluidizat, în strat, la nivelul mediu al cuptorului și la boltă; de asemenea, rezistența hidraulică a stratului fluidizat, debitul aerului de fluidizare și debitul relativ de alimentare cu pirită prin viteza alimentatorului cu plăci.

Reglarea funcționării cuptorului se face, de regulă, prin modificarea regimului de alimentare cu pirită și aer de fluidizare, cît și a raportului dintre aerul primar și secundar, pe baza indicațiilor regimului termic din cuptor.

Cuptorul este prevăzut cu reglare automată a menținerii constante a înălțimii stratului fluidizat, care se fixează inițial prin intervenția operatorului, cu ajutorul unei clapete de reglare automată a secțiunii conductei de refulare a turbosuflantei de aer, comandată fiind de presiunea dată de rezistența stratului fluidizat.

Cuptoarele de prăjire cu strat fluidizat se pretează la o automatizare totală prin reglarea alimentării funcție de regimul termic al cuptorului.

Parametrul principal care poate să comande funcționarea cuptorului și care poate fi măsurat cu precizie fără riscuri de dereglări frecvente este regimul termic al cuptorului. Acesta este determinat în primul rînd de căldura de reacție dată de arderea piritei și care la o materie primă cu conținut constant în sulf este direct proporțională cu cantitatea de pirită introdusă în unitatea de timp. În cazul unei pirite umede, cantitatea de căldură eliberată este influențată și de evaporarea apei conținute în pirită, care reprezintă o a doua variabilă care influențează diferit asupra «regimului termic».

În mod practic s-a ajuns la concluzia că funcționarea automată a unui cuptor de prăjire în pat fluidizat cu pirită umedă, caz foarte frecvent pentru piritele flotate, poate determina perturbații ale regimului termic al cuptorului, mai mari decît în cazul unei reglări manuale, datorită acționării succesive și opuse a celor doi factori; evaporarea apei din pirită provoacă o răcire a patului, în timp ce arderea piritei este însoțită de o dezvoltare corespunzătoare de căldură.

La ieşirea din cuptor gazele au concentraţia de circa 12,3—12,5% SO_2, iar conţinutul de sulf labil în cenuşă este de 1,35% S.

Faţă de tipul similar de cuptor de prăjire de 150 t H_2SO_4/zi, care este în funcţiune în ţara noastră din anul 1962, acest cuptor reprezintă o realizare superioară determinată de o investiţie specifică mai redusă prin capacitatea dublă pe care o are şi prin schema simplificată de alimentare, precum şi datorită unei stabilităţi mult mai mari în funcţionare, care asigură menţinerea agregatului permanent în limitele parametrilor tehnologici corespunzători.

Transportul cenuşii de pirită, împreună cu prafurile captate în sistemul de purificare uscată a gazelor, se realizează complet mecanizat, prin folosirea redlerelor răcite şi a sistemului de răcire prin stropire directă cu apă în toba de umezire. Transportul materialului se face în continuare pe bandă de cauciuc termorezistentă pînă la un buncăr de încărcare în vagoanele de cale ferată, cu ajutorul cărora se îndepărtează din uzină (fig. 3).

Această soluţie este provizorie, pînă la construirea instalaţiei de prelucrare a cenuşilor de pirită.

Instalaţia de acid sulfuric cuprinde un sistem de valorificare atît a căldurii din gazele de ardere care părăsesc cuptorul de prăjire, cît şi a celei excedentare din patul fluidizat, care funcţionează într-un ansamblu termotehnic unitar (fig. 4).

Cazanul recuperator care este montat imediat după cuptorul de prăjire este de tipul La Monte, cu circulaţie forţată, şi este format din patru compartimente, trei încălzitoare şi un supraîncălzitor.

Circulaţia gazelor, încărcate cu praf, se face în sens vertical, în fiecare compartiment, paralel cu fasciculele de ţevi. În vederea curăţării ţevilor de depunerile de praf, fiecare fascicul este sprijinit pe un sistem elastic de resoarte, avînd montat la partea superioară cîte un vibrator electromecanic cu funcţionare intermitentă. Fasciculele de ţevi se introduc pe la partea superioară a fiecărui compartiment. Sistemul constructiv al cazanului permite efectuarea intervenţiilor necesare pentru reparaţii şi o înlocuire simplă a fasciculelor de ţevi.

Prin funcţionarea întregului sistem termoenergetic de valorificare a căldurii de ardere a piritei, se asigură producerea a circa 1,1—1,2 t abur/t pirită, sub formă de abur de 40 atm şi 400°C, care este trimis la centrala termoelectrică din apropiere (circa 50 m), unde se prelucrează în turbine cu contrapresiune, producînd energie şi abur tehnologic.

Prin acest ansamblu termoenergetic de recuperare a căldurii de ardere a piritei instalaţia de acid sulfuric este un furnizor de energie, ceea ce influenţează favorabil preţul de cost al acidului.

După cazanul recuperator gazele sînt trecute prin două cicloane montate în paralel, şi apoi la filtrele electrice uscate în număr de două, care sînt de construcţie metalică, avînd o suprafaţă de 17 m^2 fiecare, alimentate ca redresoare de seleniu cu sistem

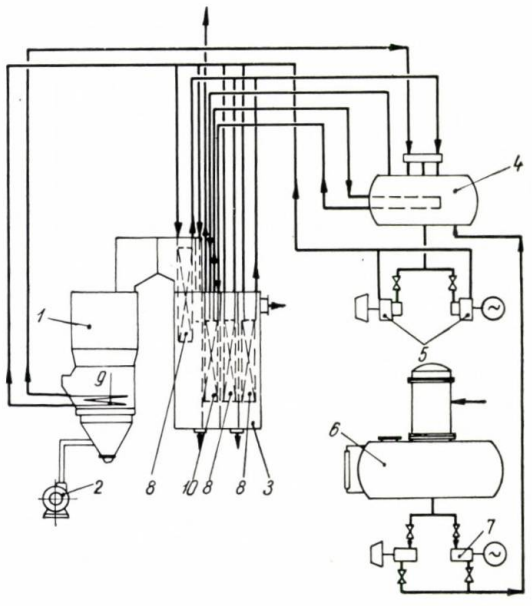


Fig. 4. Recuperarea căldurii de ardere a piritei:
1 — cuptor de prăjire; *2* — suflantă pentru aerul de fluidizare; *3* — cazan recuperator; *4* — tambur de abur; *5* — pompe de recirculaţie; *6* — rezervor de apă de alimentare; *7* — pompe de alimentare; *8* — fascicule fierbătoare; *9* — serpentine din patul fluidizat; *10* — fascicul supraîncălzitor.

de reglare automată a tensiunii şi care funcţionează cu un randament deosebit de bun, reducînd conţinutul în praf al gazelor de la 20 la 0,15 g/Nm^3.

Rezultatele bune, verificate anterior într-o instalaţie similară, au determinat menţinerea acestui model de filtre în locul unui tip nou, de capacitate dublă, putînd fi folosit în cazul liniilor de 300 t H_2SO_4/zi.

Schema instalaţiei de acid sulfuric la faza de spălare gaze este simplificată prin aceea că în locul treptei a doua de spălare în scrubere cu toate utilajele auxiliare de recirculaţie şi răcire a soluţiei de stropire, s-au introdus răcitoare indirecte de gaze, în construcţie de plumb.

Uscarea gazelor, după ce au fost diluate cu aer, înainte de a fi introduse în agregatul de contact, se realizează într-o singură treaptă, într-un turn cu umplutură cu repartiţia uniformă a acidului de stropire, avînd o concentraţie de 96%. Construcţia corespunzătoare a întregului sistem asigură o uscare eficientă a gazelor sub limita de 0,1 g H_2O/Nm^3.

Soba de contact montată în această instalaţie are capacitatea de 300 t H_2SO_4/zi şi este de tipul cu etaje, cu reglarea regimului termic prin schimbătoare indirecte de căldură.

Soba are un diametru de 7 000 mm şi este încărcată cu catalizator de vanadiu în cantitate de 35 t. Ea reprezintă un tip îmbunătăţit faţă de acela realizat în 1962 la noi în ţară, care era prevăzut cu un sistem mixt de reglare a temperaturii gazelor prin amestec şi schimbătoare de căldură.

Spre deosebire de tipul vechi, care prevedea după primul strat de reacţie scăderea temperaturii gazelor din amestec cu gaze reci de SO_2, la acesta a fost

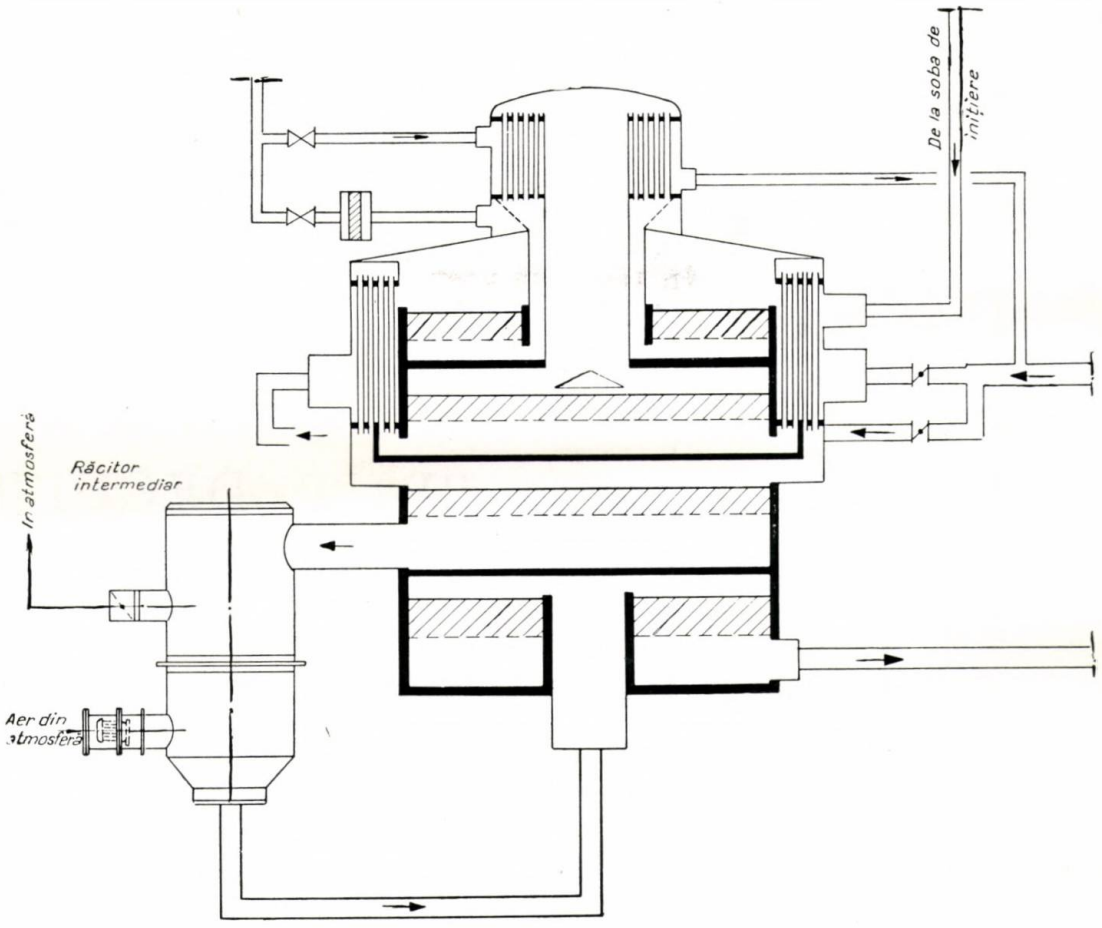


Fig. 5. Schema sobei de contact cu etaje. Capacitate 300 t acid sulfuric/zi.

prevăzut un schimbător suplimentar de căldură, montat în partea centrală, pe capacul sobei de contact, astfel că schimbul de căldură nu se mai face prin amestec între cele două gaze, ci indirect (fig. 5).

Schimbarea constructivă a sobei de contact în această parte a devenit necesară, întrucît la tipul vechi de sobă nu s-a putut realiza un randament de transformare suficient al stratului II, şi din această cauză randamentul total de cataliză al sobei s-a menţinut sub 98%.

Prin noua construcţie a sobei de contact, deşi mai complicată, s-a reuşit ca prin stabilirea unui regim termic corespunzător să se obţină, în condiţiile unei exploatări curente şi ale unei capacităţi mărite cu circa 5—6%, un randament constant de 98,2—98,3%.

Nivelul tehnic bun al instalaţiei de acid sulfuric se reflectă prin consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de acid sulfuric, şi anume: 0,877 t pirită 40%, 52 m³ apă de răcire de 25°C, 65 kWh.

De asemenea, s-a obţinut reducerea efortului de investiţii faţă de instalaţiile mai vechi construite la noi.

Condiţiile sanitare şi existenţa pe platforma combinatului la distanţă nu prea mare a instalaţiei de amoniac, al cărui catalizator este influenţat negativ de gazele cu SO_2 şi SO_3, au impus luarea unor măsuri speciale pentru captarea gazelor reziduale din instalaţia de acid sulfuric întrucît randamentele superioare de contact şi absorbţie nu asigură totuşi o reţinere care să corespundă nivelului acestor cerinţe.

Construirea unei fabrici moderne de acid sulfuric pe platforma combinatului de la Turnu-Măgurele reprezintă o premisă importantă pentru fabricarea îngrăşămintelor compuse la un preţ de cost scăzut, condiţie esenţială pentru mărirea eficienţei economice a folosirii îngrăşămintelor chimice în agricultură.

Mărirea producţiei agricole reprezintă calea cea mai importantă de reducere a preţului de cost al acestor produse şi, în măsura în care se realizează pe seama folosirii îngrăşămintelor chimice, preţul lor scăzut reprezintă una din posibilităţile de creştere a eficienţei economice a producţiei agricole.

Realizarea acestui obiectiv în cel mai înalt grad corespunde sarcinilor ce revin industriei de îngrăşăminte, trasate prin Directivele celui de al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român.

În continuare, într-un număr viitor, se vor prezenta instalaţiile ce fac parte din fabrica de îngrăşăminte compuse de pe platforma acestui mare combinat.

Viorica Mercea, Al. Turassy, I. Jakó şi M. Fruchter

EXTRAGEREA STIBIULUI DIN NĂMOLUL ANODIC DE LA RAFINAREA ELECTROLITICĂ A PLUMBULUI BRUT DECUPRAT

Introducerea pe scară largă a rafinării electrolitice a plumbului este frînată de tehnologia complexă prin care în prezent se prelucrează nămolul anodic rezultat în acest proces.

Nămolul anodic reprezintă un amestec eterogen în care sînt incluse toate elementele conţinute ca impurităţi în plumbul brut. Compoziţia procentuală a acestor elemente variază în funcţie de gradul de impurificare a plumbului brut. Elementele preponderente din nămol sînt: Pb, Cu, Sb, Bi, As, Au şi Ag.

Uzinele mari care rafinează plumbul brut prin electroliză utilizează procedee pirometalurgice de prelucrare a nămolului anodic [1—5].

Fluxul tehnologic aplicat la aceste uzine cuprinde următoarele faze mai importante:

1) Trecerea stibiului şi arsenului în prafuri volatile şi zgure prin topirea nămolului şi oxidarea cu aer în cuptoare cu flacără, statice sau rotative, sau în convertizoare de tip special.

2) Cupelarea reziduului metalic obţinut după eliminarea arsenului şi stibiului. În urma acestei operaţii rezultă glazură bismutoasă şi aliaj auroargentifer.

3) Prelucrarea subproduselor pentru valorificarea stibiului şi bismutului, şi anume:

a) topirea reducătoare a prafurilor volatile şi a zgurei antimonioase (uneori în amestec cu deşeuri oxidice de plumb) pentru obţinerea plumbului tare;

b) topirea reducătoare a glazurii bismutoase pentru obţinerea plumbului bismutos, urmată de rafinarea electrolitică sau termică pentru separarea plumbului şi extragerea bismutului pur.

Subprodusele rezultate din prelucrarea nămolului sînt impurificate cu metale nobile şi de aceea pot provoca pierderi ale acestora.

Din această cauză, în special în cazul cînd plumbul brut supus rafinării electrolitice are un conţinut ridicat de stibiu şi arsen alături de metale nobile, apare justificată preocuparea pentru separarea cît mai completă din amestecul de metale conţinute în nămol a stibiului şi arsenului, fără a antrena cu ele metale nobile.

Deoarece procedeele pirometalurgice nu permit acest lucru s-a făcut apel la tehnica electrolitică. Stibiul separat pe această cale are o puritate suficientă pentru a fi utilizat în metalurgie în diferite scopuri.

Procedeul experimentat în laborator şi într-o instalaţie-pilot productivă, cu capacitate anuală de 10 t stibiu [5], se pretează la prelucrarea nămolului de diferite compoziţii, fiind justificată aplicarea lui mai ales la nămoluri în care conţinutul de stibiu depăşeşte 30—40% şi cel de metale nobile este ridicat.

Schema tehnologică (fig. 1) pentru prelucrarea nămolului de la electroliză, în care se încadrează procedeul experimentat, poate fi simplificată prin

Tabela 1

Uzina	Sb	Bi	Au	Ag	As	Cu	Pb
Trail-Canada	38	2	0,016	11,5	10,6	1,8	19,5
East-Chicago — S.U.A.	24—33	5—20	0,1—1,5	8—14	4—15	1—1,8	12—22
Cerro de Pasco — Peru	45	13	0,010	4,12	4,5	1	20
San Gavino — Italia	25—30	—	—	4—5	9,15	6—15	12—20
Senian — R. P. Chineză	22	12	0,056	13—14	19—20	0,5	9—10
Halsbrücke — R.D.G.	38,1	11	0,2	8—9	—	5	13—14
Uzinele „1 Mai" — Firiza — Republica Socialistă România	40—50	1,5—3	0,1—0,2	2,5—3,5	0,5—1,5	0,5—4	10—20

eliminarea unor faze, atunci cînd compoziţia iniţială a nămolului permite aceasta, cum este în cazul prelucrării plumbului tare sau a plumbului bismutos.

În cele ce urmează se prezintă fazele procesului tehnologic electrolitic (încadrate haşurat în schemă), din care rezultă separat stibiul metalic şi nămolul secundar, în care se concentrează Bi, Au şi Ag. Celelalte faze se consideră cunoscute, fiind descrise detaliat în literatura de specialitate.

Principiul metodei

Nămolul anodic supus prelucrării în vederea extragerii stibiului are un conţinut de metale care poate varia în limite largi. Cele mai uzuale compoziţii sînt redate în tabela 1.

În urma topirii nămolului în atmosferă reducătoare se obţine un aliaj metalic în care metalul preponderent este stibiul (între 60 şi 70%). De aceea acest aliaj turnat în anozi poate fi considerat ca stibiu impur, care poate fi rafinat după principiul cunoscut al rafinării stibiului brut, folosind ca electrolit o soluţie puternic acidă, formată din acid sulfuric, acid fluorhidric şi fluorură de stibiu. Din cauza particularităţilor pe care le impune compoziţia anozilor obţinuţi din topirea nămolului, în aplicarea procedeului de rafinare menţionat au fost întîmpinate trei dificultăţi principale:

— conţinutul relativ scăzut de stibiu din anozi şi conţinutul ridicat de impurităţi mai electronegative (Pb) sau cu potenţial foarte apropiat de al stibiului (As, Cu, Bi) fac ca randamentul anodic de curent la dizolvarea stibiului să fie mult mai mic decît cel catodic de depunere a acestui metal. Din această cauză într-un circuit continuu al electrolizei are loc o însărăcire a electrolitului în stibiu;

— din cauza potenţialului de dizolvare, al stibiului, foarte apropiat de cel al cuprului şi bismutului are loc dizolvarea acestora din anod (gradul de dizolvare fiind proporţional cu aciditatea soluţiei), şi depunerea lor pe catod, pe care îl impurifică. De asemenea, datorită prezenţei în anod a argintului, care formează soluţii solide cu plumbul, are loc şi o uşoară dizolvare a argintului amplificată de dizolvarea chimică a acestuia în mediul puternic acid;

— utilizarea ca electrolit a soluţiilor puternic acide este însoţită de degajări de gaze corosive, impunînd folosirea unei aparaturi pretenţioase.

Eliminarea acestor deficienţe a impus modificarea procesului cunoscut de rafinare electrolitică a stibiului prin următoarele:

1) Pentru a evita reducerea concentraţiei în stibiu a electrolitului s-a inclus în fluxul tehnologic faza de îmbogăţire a acestuia, care se realizează prin dizolvarea nămolului sulfatizat în electrolitul cu concentraţie redusă în stibiu. Sulfatizarea nămolului se impune pentru a trece stibiul din nămol într-o formă solubilă. Prin atacul cu acid sulfuric concentrat al nămolului la 250—300°C are loc reacţia:

$$2Sb + 6H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Dizolvarea nămolului sulfatizat în electrolitul însărăcit decurge conform reacţiei:

$$Sb_2(SO_4)_3 + 6NaF \rightarrow 2SbF_3 + 3Na_2SO_4.$$

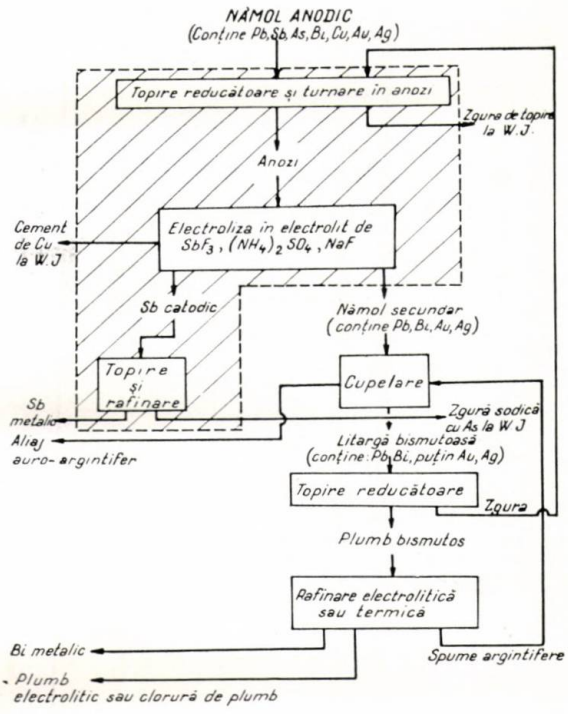


Fig. 1. Schema generală de prelucrare a nămolului anodic.

2) Purificarea de Cu, Bi şi Ag se face prin includerea fazei de cementare cu pulbere de stibiu, care permite eliminarea din electrolit a acestora şi obţinerea unei soluţii pure cu care se alimentează spaţiul catodic al celulei de electroliză.

Reacţiile principale care au loc sînt:

$$3CuSO_4 + 2Sb \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3Cu$$
$$3Ag_2SO_4 + 2_2Sb \rightarrow 6Ag + Sb_2(SO_4)_3$$
$$Bi_2(SO_4)_3 + 2Sb \rightarrow 2Bi + Sb_2(SO_4)_3.$$

3) În scopul micşorării solubilităţii metalelor menţionate (în special Bi) şi pentru a evita dezavantajele provocate de utilizarea unui electrolit acid, s-a recurs la folosirea unui electrolit cu *p*H: 3,5—4. Utilizarea electrolitului fluorurat avînd acest *p*H prezintă o serie de particularităţi, printre care amintim:

a) Datorită *p*H-ului relativ ridicat al electrolitului, poate avea loc în timpul electrolizei o creştere a *p*H-ului peste valoarea optimă (în special în spaţiul catodic), cînd are loc hidroliza stibiului. Pentru a evita aceasta este necesară prezenţa în electrolit a unei sări cum ar fi $(NH_4)_2SO_4$, care prin reacţia sa de tamponare menţine *p*H-ul la valoare constantă.

b) În soluţia cu *p*H = 3,5—4 stibiul se află sub formă de ion complex, din care cauză electroliza are loc la o tensiune mult mai mare decît în cazul folosirii unei soluţii acide.

c) Solubilitatea metalelor care nu formează compuşi complecşi solubili este mult micşorată; aceasta are drept urmare o uşurare a procesului de purificare a electrolitului prin cementare.

d) La prepararea electrolitului şi pentru completarea pierderilor de ioni de fluor din electrolit se

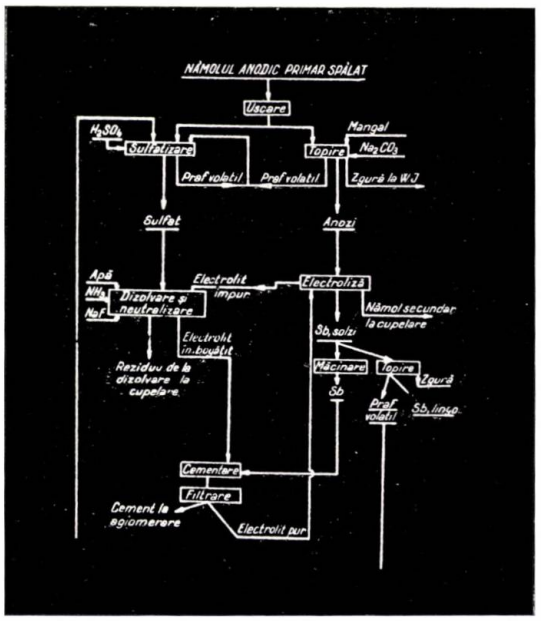


Fig. 2. Schema tehnologică pentru extragerea electrolitică a stibiului din nămolul anodic.

poate utiliza fluorură de amoniu sau de sodiu în loc de acid fluorhidric, ceea ce reprezintă o ușurare în manipulare și o ieftinire sensibilă a costului de prelucrare.

În urma acestor modificări procesul de extragere a stibiului din nămolul anodic pe cale electrolitică se prezintă diferit față de cel de rafinare propriu-zisă a stibiului. Ca tehnică de lucru acest procedeu este mai apropiat de procedeul Hibinette [7] pentru rafinarea anozilor de nichel puternic impurificați (în special cu Cu, S etc.) în care se folosesc celule cu diafragme pentru separarea anolitului de catolit, iar în circuitul electrolitului sînt incluse fazele de îmbogățire în nichel și de purificare a electrolitului prin cementare.

★

Clarificînd problemele de principiu care au apărut datorită modificărilor arătate și care se vor expune într-un viitor articol, s-a ajuns să se definitiveze următoarea schemă tehnologică (fig. 2) care include ca faze importante:

— topirea nămolului anodic și turnarea anozilor;
— sulfatizarea nămolului anodic;
— îmbogățirea electrolitului în stibiu;
— electroliza propriu-zisă cu anozi solubili;
— purificarea electrolitului prin cementare;
— topirea solzilor de stibiu electrolitic.

Descrierea aparaturii

Instalația în ansamblul ei se compune din patru grupe de utilaje, care funcționează distinct, executînd următoarele operații:

A. Topirea nămolului primar cu turnarea anozilor în cuptor electric sau cuptor rotativ.

B. Sulfatizarea nămolului primar în căldarea de sulfatizare.

C. Electroliza care include următoarele faze: electroliza propriu-zisă, purificarea electrolitului prin cementare și îmbogățirea în stibiu a electrolitului, efectuate în celule de electroliză, cementatoare și dizolvatoare.

D. Topirea solzilor de stibiu în cuptor electric.

Utilajele mai importante au unele particularități care merită a fi amintite:

1. Celula de electroliză. Pentru a putea realiza separarea anolitului de catolit și a asigura o circulație a electrolitului, celula de electroliză este compartimentată prin diafragme din pînză de bumbac. În fiecare dintre spațiile catodice astfel formate se introduce soluție pură de electrolit cu un debit suficient pentru a menține în acest spațiu un nivel mai ridicat al electrolitului decît în spațiile anodice. Se realizează astfel o presiune hidrostatică care împiedică cationii metalelor-impurități să străbată diafragma din spațiul anodic înspre catod. În acest fel se asigură puritatea electrolitului în spațiul catodic deci și puritatea depozitului catodic. Electrolitul impur din spațiul anodic iese din celulă și trece la purificare și, parțial, la îmbogățire, și apoi se reintroduce în spațiul catodic.

2. Cuptorul de topire. Topirea nămolului se poate executa în cuptoare cu flacără directă sau în cuptoare electrice. Experimentările făcute cu cuptoare de primul tip (cuptoare rotative scurte) au confirmat posibilitatea realizării operației de topire cu unele mici inconveniente, privind degajarea de prafuri volatile. Topirea în cuptorul electric cu rezistență de zgură remediază acest inconvenient. Acest cuptor prevăzut cu un dispozitiv mecanic de alimentare și cu posibilități de reglare a temperaturii zgurei s-a arătat foarte indicat pentru scopul propus.

3. Agregatul de sulfatizare. Acesta este compus din vasul de reacție și sistemul de captare umedă a prafurilor și substanțelor volatile din gaze. Vasul de reacție este un recipient închis, din oțel, prevăzut cu dispozitiv mecanic de agitare și cu alimentarea mecanizată a nămolului uscat și a acidului sulfuric. Căldarea se află montată într-un cuptor de încălzire și este racordată la un scruber căptușit cu plumb, în care gazele acide sînt neutralizate și desprăfuite, și apoi sînt dirijate spre coș.

Restul agregatelor (dizolvator, cementator, filtre, pompe) nu au nici un fel de particularități care merită a fi semnalate. De reținut că pentru căptușirea tuturor vaselor și conductelor din instalația de electroliză poate fi folosit plumb sau PVC.

Descrierea procesului tehnologic

A. *Topirea nămolului.* În scopul obținerii anozilor s-a utilizat pentru topirea nămolului un cuptor electric, închis, cu capacitatea 70 l, alimentat de la un transformator monofazic de 50 kVA. Tensiunea de lucru a variat între 25 și 35 V, iar intensitatea între 600 și 800 A. Compoziția zgurei folosite ca

Tabela 2

Materiale	Cantitatea	Stibiu		Bismut		Plumb		Cupru		Aur		Argint	
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
Nămol anodic introdus	1 000	43,4	434	2,7	27	14,3	143	2,7	27	0,142	1,420	2,85	28,5
Metal obținut	531	72,3	384	4,9	26,0	20,3	108	4,8	25,5	0,252	1,378	4,9	26,0
Zgură evacuată	218	5,7	12,4	0,3	0,65	4,5	9,8	0,3	0,6	—	—	—	—
Praf volatil captat	57,5	52,1	29,9	2,3	1,33	15,2	8,8	2,3	1,4	0,14	0,080	2,2	1,26
Metale conținute în gaze și diferență de bilanț	—	—	— 7,7	—	— 0,98	—	— 16,4	—	— 0,5	—	— 0,038	—	— 1,24

element de rezistență a fost CaO = 12—18%, SiO_2 = 25—35%, Na = 20—25%. Zgura inițială a fost formată prin topirea nisipului curat cu calcar și sodă, în proporțiile corespunzătoare. Menținerea conținutului de Na în zgură s-a făcut prin adăugare, o dată cu nămolul uscat, a 2% carbonat de sodiu față de nămol. Pentru a asigura o atmosferă reducătoare s-a adăugat cărbune (mangal sau cocs mărunt) în proporție de 5% din nămol. Cantitatea de șarjă alimentată: 20 kg/h. Periodic se evacuau metalul topit și zgura, pe măsură ce se acumulau în cuptor.

În tabela 2 se prezintă rezultatele obținute la topirea nămolului anodic în cuptor electric. Date similare se obțin și în cazul utilizării unui cuptor rotativ scurt cu încălzire directă cu gaz. În acest caz are loc creșterea cantității de prafuri antrenate în gaze pînă la circa 10% din nămolul introdus la topire.

Consumurile specifice pe tona de nămol supus topirii sînt: 20 kg Na_2CO_3; 50 kg praf de cocs sau mangal măcinat; energie electrică: 450 kWh.

B. *Sulfatizarea nămolului.* O parte din nămol este sulfatizat pentru a putea fi supus apoi dizolvării în electrolit în vederea îmbogățirii lui în stibiu. Cantitatea de nămol necesar a fi supusă acestei operații depinde de conținutul de stibiu și alte metale ale acestuia. Astfel, pentru nămolul cu compoziția arătată în tabela 2 cantitatea de nămol supusă sulfatizării este de circa 330 kg/t. Pentru aceasta se introduce treptat nămolul în porțiuni mici în acid sulfuric concentrat încălzit la 150—200°C, sub agitare continuă. În final temperatura se ridică la 250—300°C pentru descompunerea restului de acid. Durata întregii operații a fost de 12—14 ore pentru o șarjă.

Rezultatele operației pentru o tonă de nămol supus sulfatizării sînt arătate în tabela 3.

Consumul specific de acid sulfuric este de 1 400 kg/t nămol, din care circa 50% se regăsesc în nămolul sulfatizat sub formă de sulfați de Sb, Bi, Pb, Cu, As și acid liber, restul fiind descompus conform reacțiilor de sulfatizare a stibiului sau volatilizat în gaze.

C. *Electroliza.* Electrolitul folosit este o soluție de NaF, SbF_3, NH_4F, $(NH_4)_2SO_4$ și Na_2SO_4. El se prepară inițial prin amestecarea unei soluții de NaF sau NH_4F și $(NH_4)_2SO_4$, cu nămol sulfatizat.

În timpul electrolizei acestei soluții are loc la catod depunerea de stibiu din catolit, iar la anod dizolvarea stibiului și a celorlalte metale cu potențialele mai negative sau apropiate de cel al stibiului, cum sînt: Pb, As, Bi, Cu (parțial Ag), care are ca urmare impurificarea anolitului și reducerea concentrației în Sb. Din această cauză electrolitul nu poate fi introdus direct prin recircuitare în spațiul catodic al celulei, ci trebuie să treacă înainte de aceasta la purificare și în măsura necesității la îmbogățire în stibiu.

Îmbogățirea se face tratînd o parte din electrolit cu nămol sulfatizat asemănător modului de preparare inițială a electrolitului.

Prin tratarea nămolului sulfatizat cu electrolit impur și sărac, are loc dizolvarea stibiului, precum și a celorlalte impurități solubile, Bi, As, Cu, Ag, plumbul rămînînd insolubil ca $PbSO_4$. Pentru a compensa pierderile de fluor din circuit provocate de formarea unor săruri insolubile se adaugă NH_4F sau NaF.

Datorită acidității reziduale din nămolul sulfatizat, electrolitul astfel îmbogățit are *p*H-ul sub 1—2. După separarea reziduului insolubil soluția se neutralizează cu NH_3 gazos pînă la *p*H = 3,5—4 și se răcește sub 15°C. În aceste condiții au loc completarea electrolitului cu ioni NH_4^+, hidroliza cantităților importante de impurități (în special Bi), precum și cristalizarea și scoaterea din circuit a unor săruri duble de sodiu și de stibiu (fluoruri, sulfați). Prin acest din urmă efect se elimină excesul de ioni Na^+

Tabela 3

Material	Cantitate, kg	Stibiu		Bismut		Plumb		Cupru		Aur		Argint	
		%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
Nămol anodic introdus	1 000	42,7	427	2,1	21	20,1	201	1,85	18,5	0,14	1,4	2,6	26
Acid sulfuric concentrat	1 400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nămol sulfatizat rezultat	1 760	23,2	408	1,2	21,2	11,7	206	1,0	17,6	0,079	1,39	1,48	26,05
În gaze și diferență de bilanț	—	—	— 19	—	— 0,2		+ 5		— 0,9		— 0,01		+ 0,05

Tabela 4

	Compoziția, %							
	Sb	Bi	Cu	As	Pb	Au	Ag	SO_4
Nămol primar supus prelucrării	42—46	2,1—5,2	2,2—3,8	0,5—1,5	14—19	0,15—0,25	2,5—3,9	—
Anozi turnați	60—67	5—5,25	3,7—3,9	0,8—0,9	22—25	0,15—0,28	4,4—4,7	—
Nămol secundar de la electroliză	0,5—5	8—9,4	0,2—1,4	0,5—0,8	40—52	0,38—0,42	7,7—8,5	—
Reziduu de la dizolvarea chimică a nămolului	2—3,5	0,4—4	0,15—0,25	0,2—0,5	28—33	0,21—0,26	3,5—4,7	20—21
Cement de cupru	8—13	4—10	25—45	—	—	—	0,1—2	—
Catozi solzi rest	—	0,3—0,6	0,1—0,3	0,3—0,4	—	—	0—0,001	—

și SO_4^{2-} aduși în timpul operației de îmbogățire datorită adaosului de $Sb_2(SO_4)_3$ și NaF.

Soluția astfel îmbogățită (în care Sb ajunge la 80—100 g/l) amestecată cu electrolit impur provenit direct din celulele de electroliză (Sb = 40—60 g/l) urmează a fi purificată de cupru, argint și bismut. Operația se realizează prin cementare cu pulbere de stibiu.

Soluția astfel purificată este introdusă din nou în celulele de electroliză.

Electroliza s-a realizat în celulă cu diafragmă din pînză de bumbac la o densitate de curent de 150 A/m² suprafață anodică și catodică, catozii fiind confecționați din plăci de cupru. Tensiunea medie pe celulă este de 2,3—2,7 V. Randamentul de curent la depunere este de 98—99,5% iar de dizolvare a stibiului de 68%, restul curentului anodic fiind consumat pentru dizolvarea impurităților.

Depozitul catodic este neted, alb-argintiu și compact cît timp *p*H-ul nu depășește 4—4,3. Peste această valoare au loc tensiuni interne puternice pe placa catodică care fac să apară crăpături și desprinderea depozitului de pe catod. Catozii au fost schimbați la 5 zile. Stibiul depus este foarte fragil, se sparge imediat în bucăți de mărime diferită, ca solzi care urmează a fi topiți și rafinați.

Nămolul de pe anozi cade pe fundul celulei și este cules periodic prin oprirea celulei din funcționare. Anozii reziduali rămași nedizolvați se retoarnă.

Circulația electrolitului se realizează prin introducerea soluției pure în coșul format de diafragmă în jurul fiecărui catod. Electrolitul străbate diafragma și pătrunde în spațiul anodic, de unde iese afară din celulă după ce s-a impurificat prin dizolvarea anodului. Debitul de circulație trebuie să asigure presiunea hidrostatică necesară opunerii transportului ionic înspre catod. Pentru aceasta din calcule rezultă ca necesară o viteză de 60 l/h la o suprafață totală de diafragmă de 1 m² și la o intensitate a curentului de 90 A. După purificare electrolitul se reintroduce în celulă.

Pentru îmbogățire se scoate periodic din vasul de electrolit impur cantitatea necesară, se introduce în agitatorul de dizolvare și în neutralizatorul-răcitor. După filtrare soluția intră în circuitul electrolizei, fiind introdusă în vasul de electrolit impur.

Volumul de lichid în circulație s-a menținut constant prin introducerea apelor de spălare a reziduului

Tabela

REPARTIȚIA METALELOR LA PRELUCRARE

Compoziția nămolului anodic: Sb=45,4%; Bi=3,3%

	Materiale intrate															
	Cantitate, kg	Sb		Bi		Cu		Pb		As		Au		Ag	
		kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	g	%	kg	%
Nămol la sulfatizare	255	116	23,9	8,42	25,6	5,6	25,5	47,2	25,5	1,98	25,4	365,0	25,5	7,4	25,5
Nămol la topire	745	338	69,6	24,58	24,4	16,4	74,5	138,6	74,5	5,82	74,6	1 065	74,5	21,6	74,5
Stibiu pulbere la cementare	32	32	6,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total		486	100	33	100	22	100	186	100	7,8	100	1 430	100	29	100

Observație. Prafurile volatile de la operațiile de topire sînt recircuitate la fazele respective și nu constituie produse finale ale prelucrării.

de la dizolvarea nămolului sulfatizat, a nămolului de la electroliză (nămol secundar), a solzilor catodici etc., suplinindu-se astfel pierderile de apă din electrolit datorită evaporării sau manipulărilor.

Compoziția produselor care rezultă în urma procesului de electroliză propriu-zisă, a cementării și a îmbogățirii în stibiu a soluțiilor sînt redate în tabela 4.

D. *Topirea solzilor de stibiu.* Topirea solzilor de stibiu se poate executa într-un cuptor electric de același tip cu cel utilizat la topirea nămolului primar. Prin această operație se urmărește și eliminarea arsenului conținut în depozitul catodic, eliminarea realizîndu-se prin introducerea în șarja de topire a 5% NaOH. În acest fel se obține o scădere a conținutului de arsen de la 0,4—0,5 pînă la 0,1—0,3%. Zgura, care reprezintă circa 5—7% din stibiul solzi introdus, ajunge pînă la un conținut de 3—5% As și 30—35% Sb și se returnează la topirea în cuptor cu cuvă.

Pe baza datelor experimentale și a calculelor de bilanț în tabela 5 se prezintă repartiția metalelor la prelucrarea unei tone de nămol anodic.

În tabela 6 se arată consumurile specifice de materiale auxiliare și energie electrică la prelucrarea unei tone de nămol de compoziția arătată în tabela 5 cu recircuitarea tuturor produselor intermediare obținute.

Randamentele de extracție a stibiului, bismutului, aurului și argintului din nămolul anodic, conform procesului tehnologic prezentat în schema 1 sînt prezentate în tabela 7 (coloana 2); dacă se iau în considerație recircuitările produselor intermediare, se obțin randamentele globale de extracție prezentate în aceeași tabelă (coloana 3).

Tabela 6

Materiale auxiliare		Utilități	
Acid sulfuric	314 kg	Energie electrică pentru topire	750 kWh
Fluorură de sodiu	65 kg		
Amoniac	42 kg	Energie electrică pentru electroliză	670 kWh
Carbonat de sodiu	15 kg		
Cocs măcinat	37 kg		
Hidroxid de sodiu	22 kg	Energie electrică pentru forță	258 kWh
Stibiu pemtru cementare	3 kg		

Tabela 7

Materiale	Randament la prima extracție	Randament global
Sb	90,5	94,5
Bi	73	90
Au—Ag	97,6	99

Produsele obținute în urma acestei prelucrări au următoarele conținuturi:

Stibiu lingou : 99% Sb.
Bismut metalic : 99,9% Bi.
Argint aurifer : 97% Au + Ag.

Concluzii

Includerea fazei de extragere electrolitică a stibiului în schema prelucrării nămolului anodic obținut la electroliza plumbului brut reprezintă un progres față de procedeele actuale de prelucrare, dat fiind că, pe de o parte, produsul obținut (stibiu metalic)

NEI TONE DE NĂMOL ANODIC

u=2,2%; Pb=18,6%; As=0,78%; Au=0,143%; Ag=2,9%

	Materiale rezultate															
	Cantitate, kg	Sb		Bi		Cu		Pb		As		Au		Ag	
		kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	g	%	kg	%
ibiu metalic	444	440	90,3	1,3	3,94	0,9	4,09	—	—	1,77	22,7	—	—	—	74
ămol secundar	260	6,25	1,29	22	67,0	2,6	11,8	125	67,2	5,20	66,5	1 046	73,3	21,6	74,5
eziduu de la dizolvare	173	5,19	1,05	4,11	12,4	0,34	1,54	50,03	27	—	—	362	25,4	6,71	23,2
ement	52	5,73	1,18	5,2	15,7	17,2	78,0	—	—	—	—	—	—	0,39	1,35
gură topire nămol	164	9,3	1,90	0,5	1,52	0,5	2,26	7,4	3,9	0,3	3,4	—	—	—	—
gură topire Sb catodic	25	8,2	1,69	—	—	—	—	—	—	0,4	5,1	—	—	—	—
o t a l		474,67	97,7	33,1	100,3	21,4	97,5	182,4	98,1	7,67	98,3	1 408	98,7	28,7	99,5
iferență de bilanț		−11,33	2,3	+0,1	+0,3	−0,56	−2,5	−3, 7	−1,9	−0,13	−1,7	−22	−1,3	−0,3	−1,0

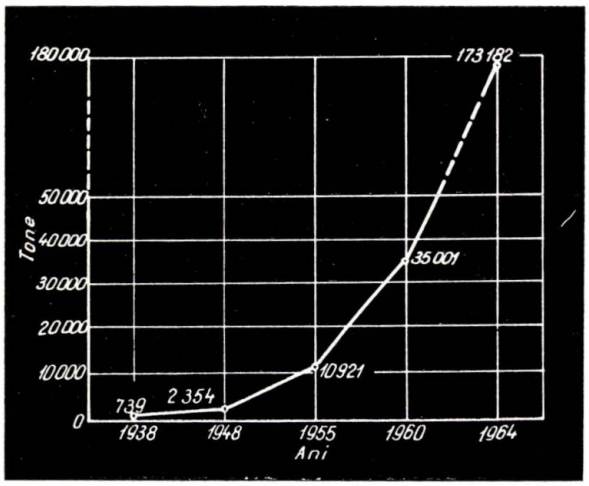
are un debuşeu mai sigur decît plumbul tare, iar pe de altă parte calitatea metalului rezultat asigură eliminarea pierderilor de metale preţioase. De asemenea, trebuie avut în vedere că randamentul de extracţie a stibiului pe cale electrolitică (peste 90%) depăşeşte cu mult ceea ce se poate obţine prin procedeele termice obişnuite, în care au loc topiri şi volatilizări repetate şi, deci, posibilităţile de pierderi în prafuri sînt mult mai mari.

Procedeul de extragere a stibiului din anozii de stibiu puternic impurificaţi cu alte metale poate fi, de asemenea, utilizat pentru rafinarea propriu-zisă a stibiului brut, obţinut prin diferite procedee din minereuri sau subproduse metalurgice, precum şi la prelucrarea plumbului tare brut sau a deşeurilor impure de plumb tare şi care, din cauza acestor impurităţi, nu pot găsi o utilizare ca atare. În acest din urmă caz plumbul cu conţinut ridicat de stibiu poate fi supus rafinării electrolitice, uzuale, obţinîndu-se astfel separarea plumbului de restul metalelor care rămîn în nămol. Nămolul astfel obţinut poate fi prelucrat după tehnologia arătată, valorificîndu-se stibiul şi celelalte impurităţi obţinute.

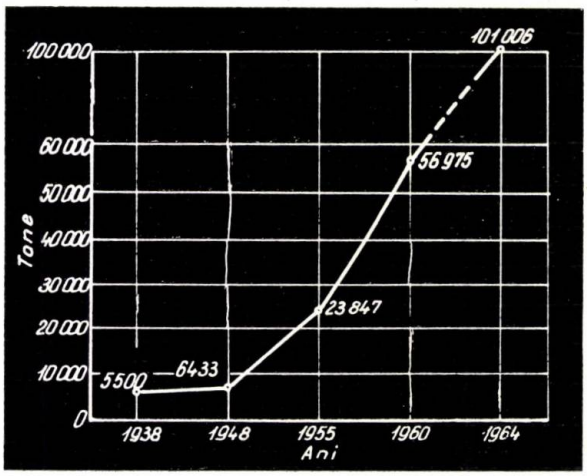
Bibliografie

1. Hargrave F. şi Shawball, A. F. În: Canad. Mining and Met. Bull., **52**, nr. 566, 1959, p. 359–371.
2. Mitchell, E. A. În: J. of Metals., **9**, nr. 3, mart. 1957, p. 361–370.
3. Barker, J. L. In: J. of Metals, **8**, nr. 8, aug. 1956, p. 1 058.
4. Smith, W. C. şi Hickey, P. Y. În: Trans. A.I.M.E, **224**, 1962, p. 244– 249.
5. Loskutov, F. M. În: Ţvetn. Metal., **1**, nr. 1, ian. 1958, p. 15.
6. *** În: Brevet R.P.R., nr. 47681, 1964.
7. Engelhardt, W. Electrochemie Wässeriger Lösungen, 1959, p. 399.

ROMÂNIA



Dinamica producţiei de amoniac în perioada 1938–1964.



Dinamica producţiei de carbid, echiv. 1 l acet./kg, în perioada 1938–1964.

J. Goldstein

OBȚINEREA PRECIPITATULUI ȘI A OXIZILOR DE PĂMÎNTURI RARE DIN APATITELE DE KOLA

Nota I

Apatita de Kola — materie primă pentru îngrășămintele fosfatice — conține într-o proporție de 0,80—0,85% oxizi de lantanide [1, 2, 3]. Încă din anul 1936 au fost începute studii în vederea extragerii lantanidelor din apatite de Kola o dată cu producerea îngrășămintelor cu fosfor, cu toate că materia primă pentru producția de pămînturi rare o constituie nisipul de monazită.

Volfkovici și Loginova [4] au separat un amestec de pămînturi rare sub formă de carbonați.

Witold [5] a stabilit un proces tehnologic verificat în instalația-pilot de separare a pămînturilor rare prin dizolvarea apatitelor în acid azotic, separarea prin cristalizare a azotatului de calciu format, precipitarea repetată a compușilor de lantanide din soluție cu acid oxalic în exces, calcinarea oxalaților formați cu obținerea unui concentrat de oxizi de lantanide cu 90% R_2O_3.

Witold [6] a modificat procesul tehnologic stabilit anterior, și anume: după dizolvarea apatitelor în acid azotic, neutralizează soluția cu hidroxid de calciu la pH = 1,5—1,6, cînd precipită fosfații pămînturilor rare, fosfați care, după o nouă dizolvare în acid azotic, sînt precipitați cu acid oxalic.

Țara noastră, fiind un consumator mare de apatită de Kola, s-a pus problema valorificării pămînturilor rare ca subprodus alături de îngrășămintele fosfatice.

Obținerea de îngrășăminte fosfatice concentrate, care sînt superioare superfosfatului simplu, plecînd de la apatite de Kola a fost studiată și aplicată în diferite țări.

Literatura de specialitate [7, 8] indică obținerea acestor îngrășăminte prin dizolvarea apatitelor în acid azotic sau clorhidric. În cazul folosirii acidului azotic produsul colateral format —azotatul de calciu— poate participa în cadrul procesului, obținîndu-se final un îngrășămînt mixt cu fosfor și azot. Prin dizolvarea apatitelor în acid clorhidric se obține un îngrășămînt — precipitatul cu 35% P_2O_5 asimilabil. Pe plan mondial obținerea precipitatului prin folosirea acidului clorhidric are o dezvoltare largă în S.U.A., datorită existenței unui acid clorhidric rezidual.

Avînd în vedere că apatitele folosite sînt materii prime de import, iar țara noastră dispune de cantități de acid clorhidric, deșeu provenit din industriile organice, studiile noastre s-au îndreptat în acest sens.

Trebuie subliniat faptul că în prezent fosforul din apatite este utilizat în mare măsură la fabricarea superfosfatului, care, prin diluare cu sulfatul de calciu, formează un îngrășămînt numai cu 16—19% P_2O_5 asimilabil, față de 35% P_2O_5 asimilabil, obținut în cazul precipitatului.

Principiul metodei

Apatita de Kola se dizolvă în acid clorhidric, soluția obținută se neutralizează la pH = 1,5—1,6 cu lapte de var, separîndu-se un concentrat de pămînturi rare care se purifică cu acid oxalic. Soluția acidă de fosfați se neutralizează cu var la pH = 4,5, separînd după filtrare și uscare un îngrășămînt cu 35% P_2O_5 asimilabil.

Materia primă, apatita de Kola, are o compoziție procentuală destul de constantă: P_2O_5—39; CaO—52; F—3—3,5; H_2O—0,5; SiO_2—2,5; Al_2O_3—0,8—1; MgO—0,3; Fe_2O_3—0,5—0,7; R_2O_3—0,8—0,85.

Încercări de laborator

Într-un balon de 10 l prevăzut cu agitare și încălzire s-au dizolvat 3 000 g apatită în 7 l HCl tehnic 28%, la fierbere timp de o oră. Soluția s-a filtrat și diluat la 30 l într-un vas de gresie, iar reziduul în cantitate de 150 g (5%) a fost eliminat ca deșeu. Soluția diluată a fost neutralizată cu lapte de var (lipsa reziduului pe sita de 1 600 ochiuri/cm²) în cantitate de 500 g (sol. 150 g/l). Precipitatul obținut — fosfații de pămînturi rare în cantitate de 90 g — avea următoarea compoziție procentuală: R_2O_3—26,6; P_2O_5—42,5; CaO—23,1; Fe_2O_3—0,1 și a fost dizolvat în 200 ml acid clorhidric 20%. Soluția obținută a fost precipitată la cald cu 50 g acid oxalic (soluție 8%). Oxalații de pămînturi rare obținuți au fost calcinați în vas de cuarț la 800°C timp de o oră, obținînd 23 g oxizi de următoarea compoziție procentuală: R_2O_3—87,90; Fe_2O_3—0,2; CaO—2,5; P_2O_5—4,4; SiO_2—21.

Soluția acidă de fosfat dicalcic obținută după separarea concentratului de pămînturi a fost neutralizată sub agitare cu lapte de var [830 g $Ca(OH)_2$] la pH = 4,5. Precipitatul separat prin filtrare, care după spălare și uscare era în cantitate de 3 500 g, avea următoarea compoziție chimică: P_2O_5 solubil în citrați 34,7%; P_2O_5 solubil în apă 0,7%.

Randamentul global de separare a pămînturilor rare este de 83,5% cu realizarea unui randament de 94,5% în extragerea fosforului asimilabil.

Tabela 1

Substanță, kg	R_2O_3, %	P_2O_5, total, %	P_2O_5 asimil., %	CaO, %	Fe_2O_3, %
Apatită de Kola	0,8	39,2	—	52,1	0,6
Reziduu după dizolvare	0,4	24,1	—	31,0	0,1
Fosfați de lantanide	28,6	41,0	—	21,5	0,4
Oxizi de lantanide	85,2	5,3	—	2,3	0,2
Îngrășământ cu fosfor (precipitat)	0,07	43,4	35,6	—	—
Soluție reziduală I	lipsă	0,1	—	3,2	—
Soluție reziduală II	0,02	0,5	—	1,0	—

Încercări în instalația micropilot

S-au executat pe o instalație cu o capacitate de prelucrare de 50 kg apatită, care se introduc în porțiuni mici într-un vas de reacție din oțel bachelitizat și prevăzut cu agitare (60 rot/min) peste 110 l HCl 28%. Reacția durează 4 ore și, fiind exotermă, numai în ultima perioadă se introduce abur direct pentru menținerea suspensiei la 80°C. După decantare (3 ore) suspensia se filtrează pe un filtru nuce. Nămolul rezultat (5—6% din apatita introdusă) este evacuat la haldă, iar soluția diluată cu apă în raport de 1/5 se introduce într-un reactor identic cu primul, peste care se adaugă o suspensie de lapte de var (fără reziduu pe sita de 1 600 ochiuri/cm²) pînă la pH = 1,6. După decantare, fosfații de pămînturi rare se filtrează pe un filtru nuce. Nămolul umed, filtrat și spălat, adunat de la mai multe șarje, se redizolvă la rece în HCl, în raport de 1/2, într-un reactor de oțel cu capacitatea de 100 l, protejat cu faolit (pH = 0,5), unde se tratează la fierbere cu o soluție de acid oxalic 8% în raportul: $\frac{R_2O_3}{C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O} = 1/2{,}7$. Precipitatul format se filtrează pe un filtru nuce, după care se usucă și se calcinează în tăvi de oțel inoxidabil la 750°C, cu obținerea oxizilor de pămînturi rare.

Soluția fosforică, liberă de pămînturi rare, se neutralizează cu lapte de var (250 g/l) la pH = 4,5. Se filtrează pe un filtru presă, iar nămolul separat (fosfatul dicalcic) se usucă într-un uscător cu tăvi.

Compoziția materiilor prime, a produselor intermediare și a celor finale este redată în tabela 1.

Tabela 2

Substanță	kg	R_2O_3, %	SiO_2, %	P_2O_5 total, %	P_2O_5 asimil., %	CaO, %	Fe_2O_3, %
Apatită de Kola	500	0,8	2,5	39,2	—	52,1	0,6
Reziduu după dizolvare	18	0,3	41,4	18,4	—	27,4	0,1
Concentrat de lantanide	13,3	26,4	—	38,2	—	23,4	0,3
Oxizi de lantanide	4,1	63,9	8,6	0,4	—	4,6	—
Îngrășământ cu fosfor (precipitat)	460	0,1	—	41,2	37,4	—	—
Soluție reziduală I	7 000	lipsă	—	0,05	—	2,8	—
Soluție reziduală II	200	0,55	—	1,9	—	1,5	—

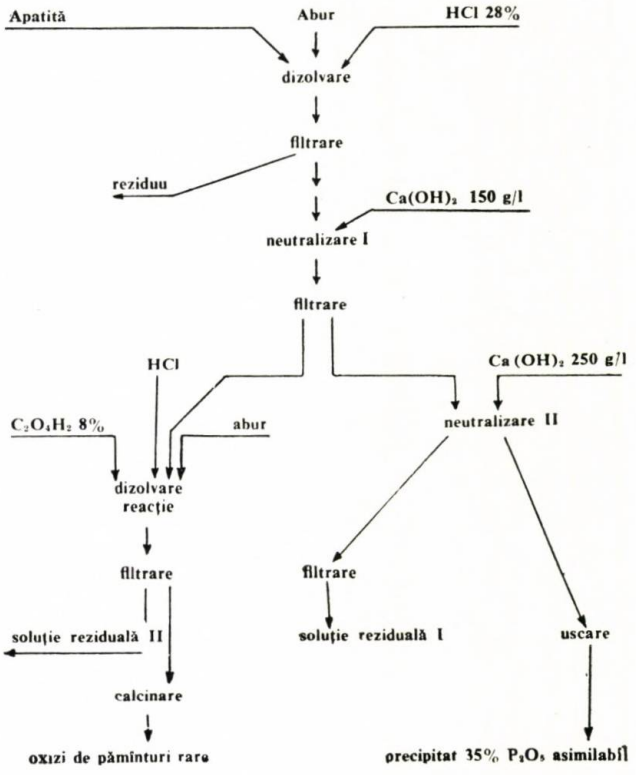
Randamentul global de extracție pe instalația micropilot a pămînturilor rare este de 75—80%, iar a fosforului asimilabil de 90—95%.

Încercări în instalația-pilot

S-au executat pe o instalație din oțel și protejată cu cărămizi antiacide, cu o capacitate de prelucrare de 250 kg apatită.

Modul de lucru a fost același ca și la instalația micropilot. Compoziția materiilor prime, a produselor intermediare și a celor finale este arătată în tabela 2. Randamentul global de extracție pe instalația-pilot a pămînturilor rare este de 65%, iar a fosforului asimilabil de 90%.

Schema tehnologică pentru fabricarea oxizilor de pămînturi rare și a precipitatului este următoarea:



Concluzii

S-a stabilit un proces tehnologic pentru obținerea concomitentă a unui îngrășământ cu fosfor de 35% P_2O_5 asimilabil și a oxizilor de lantanide (pămînturi rare), pornind de la apatita de Kola. Prin extragerea concomitentă a acestor două produse se asigură rentabilitatea procesului de producție.

Bibliografie

1. Winnacker, K. și Küchler, E. Tehnologia chimică anorganică, II. București, Editura tehnică. Traducere din limba germană, 1962.
2. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, VII, Paris, Masson et Cie, 1959.
3. Schreiter, W. Seltene Metalle, Leipzig, 1961.
4. Volfkovici, S. I. și Loginova, A. I. În: Refer J. Himii, nr. 6, iun. 1940.
5. Witold, M. În: Chemische Technik, nr. 6, iun. 1957.
6. Witold, M. În: Chimie și industrie chimică, nr. 5, mai 1962.
7. Pozin, M. Tehnologia sărurilor minerale, București, Editura tehnică, traducere din limba rusă, 1959.
8. Volfkovici, S. I., Egorov, A. P. și Epstein, D. A. Tehnologie chimică generală, I, București, Editura tehnică, traducere din limba rusă, 1955.

Laboratorul de cercetări al combinatului chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej»

Maria Panaitescu și Edith Paltin

SINTEZA DIBENZOILREZORCINOLULUI — ABSORBER DE RADIAȚII UV

Degradarea macromoleculelor sintetice și naturale în condițiile de prelucrare sau în utilizarea lor curentă se datorește unui regim termic impus, sau are loc prin expunere la condițiile atmosferice. Cu timpul se observă apariția unor pete și schimbări de culoare a produselor pe bază de polimeri, se produc crăpături la suprafață sau fenomene care înrăutățesc proprietățile fizico-mecanice, ca rezistență la rupere, flexibilitate etc.

Aceste degradări rezultate în urma unor procese fizico-chimice se datoresc în cea mai mare parte unui atac oxidativ și apar net prin expunerea prelungită a produselor la lumina solară.

Din această cauză, majoritatea materialelor plastice prezintă o durabilitate scăzută, iar protecția împotriva autooxidării și influenței radiațiilor luminoase se studiază în prezent pe plan mondial.

O protecție împotriva acțiunii luminii solare se poate obține prin introducerea în cantități relativ mici a unor compuși organici care absorb preferențial radiațiile ultraviolete și le transformă într-o altă formă de energie, de exemplu de natură calorică.

Acești produși auxiliari folosiți în prezent pe scară tot mai largă poartă denumirea de absorberi sau filtre pentru radiațiile UV.

Radiațiile ultraviolete fac parte din spectrul luminii solare, spectru a cărui lungime de undă variază aproximativ între 200 și 5 000 mμ. Din acest spectru proporția de radiații UV reprezintă circa 5% din totalul radiațiilor ce ating suprafața pământului. Proporția celor trei spectre prezente nu este fixă, ci variază după latitudine, altitudine, sezon, condiții atmosferice, unghi de expunere etc.

Acțiunea acestor radiații asupra macromoleculelor este explicabilă și prin energia lor care la 350 mμ este de circa 82 kcal/mol, în timp ce energia necesară ruperii legăturilor între atomii unor molecule variază în general între 50 și 100 kcal/mol.

Se observă că aproape toți polimerii prin absorbția de radiații UV și în proporția în care sînt degradați prezintă variații foarte mari în spectrul lor sensibil.

Unele macromolecule sînt afectate numai de lungimi de undă scurte, altele se deteriorează sub acțiunea radiațiilor UV de lungimi de undă mai mari sau chiar a radiațiilor din spectrul vizibil.

Natura și extinderea degradării pot fi influențate și de prezența unor adaosuri din amestecurile de prelucrare, cum sînt plastifianții, stabilizatorii, pigmenții, lubrifianții etc. Fotodegradarea poate fi inițiată uneori și de centre de impurități sau de anormalități structurale ale polimerului, iar mecanismul, este de obicei complicat în continuare prin participarea oxigenului și a vaporilor de apă.

S-a observat că policlorura de vinil este stabilă la întuneric și se deteriorează repede prin expunere la lumina solară, ca și toți polimerii vinilici. Policlorura de vinil este în mod special susceptibilă la lumina solară, iar degradarea sa se caracterizează prin formarea de pete roșii-cafenii, care cresc în mărime pînă la cuprinderea întregii suprafețe.

Proprietățile mecanice și electrice se înrăutățesc foarte mult, produsul devine casant, sfărîmicios.

Procesul de degradare constă în degajarea de acid clorhidric din lanțul macromolecular, cu formarea de duble legături activate de către atomii de oxigen. Ca o consecință se formează structuri diene conjugate și rezultă colorarea.

Principalele reacții de degradare inițiate de radiațiile ultraviolete sînt:

— reacții de dehidroclorurare;
— reacții de oxidare;
— ruperi de legături;
— formare de legături intermoleculare.

Studiind fenomenul de oxidare a policlorurii de vinil, Scarbourgh consideră că radiațiile ultraviolete catalizează și grăbesc această reacție. Mark ajunge la concluzia că oxidarea constituie mecanismul principal în degradarea produsă de lumină, iar atacul oxidativ depinde de dehidroclorurarea inițială. Prin dehidroclorurare în catena vinilică se formează duble legături și hidrogeni mobili, deci puncte sensibile la atacul oxidativ. Ca urmare a reacțiilor de oxidare se formează lanțul macromolecular, grupări carbonilice, ruperi și rearanjări de legături etc. Grupările carbonil accentuează colorarea prin efecte cromofore. Scindările macromoleculei duc la micșorarea greutății moleculare a polimerului inițial; acesta devine mai solubil în solvenți și deci se micșorează rezistența chimică și mecanică.

Formarea legăturilor intermoleculare poate duce la o rigidizare a polimerului, la pierderea flexibilității și la mărirea viscozității intrinseci prin creșterea complexului molecular. Polimerul vinilic prezintă o toleranță redusă pentru plastifianți, care în general exudează.

Toate aceste modificări ale produselor pe bază de polimeri și copolimeri vinilici au drept rezultat micșorarea timpului de utilizare a acestora prin pierderea calităților lor în timp.

Pentru a menține proprietățile fizico-mecanice pe o perioadă de timp mai îndelungată, se încorporează în polimer compuși organici, a căror principală însușire trebuie să fie capacitatea de a absorbi radiațiile ultraviolete vătămătoare în acea regiune a spectrului în care macromolecula prezintă maximum de sensibilitate. Această sensibilitate în cazul policlorurii de vinil este de $\sim$ 310 mμ, iar pentru copolimerii clorură-acetat de vinil între 322 și 364 mμ.

Absorbere (filtre) de radiații UV

Protecția materialelor plastice contra radiațiilor luminoase se bazează pe capacitatea unor substanțe organice de a absorbi energia radiațiilor ultraviolete și de a o transforma în altă formă de energie mai puțin vătămătoare, de exemplu calorică. Căldura degajată poate degrada termic polimerul vinilic, dacă acesta nu este stabilizat corespunzător. De aceea, întotdeauna se combină stabilizarea la lumină cu stabilizarea contra căldurii, respectiv cu stabilizarea termică.

Un compus organic folosit ca absorber pentru radiații trebuie să corespundă următoarelor condiții:

a) Trebuie să posede o capacitate de absorbție efectivă pentru acea regiune a spectrului care degradează macromolecula. Pentru o utilizare mai universală trebuie să aibă un larg domeniu de absorbție.

b) Compusul utilizat ca absorber nu trebuie să coloreze polimerul. Acesta trebuie să absoarbă puternic radiațiile în domeniul ultraviolet și să-i scadă repede absorbția în spectrul vizibil. De aici denumirea de filtre care se mai dă acestor substanțe.

c) Absorberul trebuie să aibă o bună stabilitate proprie la radiațiile UV. Aceasta este o condiție grea, deoarece o absorbție intensă a radiațiilor descompune fotochimic, prin ruperea legăturilor, molecula însăși a stabilizatorului și poate duce la apariția culorii. Prin descompunere trebuie să formeze produși cu volatilitate și capacitate de extracție redusă. Chiar cei mai buni stabilizatori la lumină nu oferă o protecție nelimitată. Important este ca descompunerea în timp a stabilizatorilor să aibă loc mai încet decît a macromoleculelor pe care le protejează, ca de exemplu hidroxibenzofenonele substituite.

d) Substanțele utilizate ca filtre UV trebuie să prezinte o stabilitate termică în condițiile de prelucrare a polimerilor cu care sînt amestecate și să fie rezistente, stabile și durabile la acțiunea agenților atmosferici.

e) Absorberul trebuie să prezinte o bună compatibilitate cu polimerul. Nu trebuie să exudeze și trebuie să existe permanent în produs.

f) Trebuie să fie compatibil și să nu reacționeze cu ingredienții care fac parte din compoziția materialului plastic. Pentru utilizări ale rășinilor vinilice în industria alimentară, ca ambalaje la frigidere etc., se cer în plus următoarele:

g) Să nu fie toxic.

h) Să nu aibă miros.

Compușii organici care corespund în oarecare măsură condițiilor enumerate conțin cel puțin o grupă oxidril (OH) legată de un nucleu aromatic, grupă capabilă să formeze o legătură internă de hidrogen într-o structură chelatică, sau o grupă C = O, sau o legătură N = N aromatică.

Dintre absorberele UV utilizate pentru stabilizarea la lumină a polimerilor vinilici se pot menționa:

— esteri ai acidului salicilic;
— hidroxi- și dihidroxibenzofenonele;
— derivați ai benztriazolului.

Alegerea compusului ca absorber de radiații UV trebuie să țină seamă de spectrul de absorbție în ultraviolet al acestuia legat de lungimile de undă la care se observă maximum de sensibilitate a polimerului, precum și de celelalte condiții menționate și de utilizarea finală a produsului.

Pentru a realiza un studiu de stabilizare la lumină a policlorurii de vinil s-a ales pentru început cercetarea parametrilor de preparare și urmărirea evaluării ca absorber a unui compus din grupa benzofenonelor, și anume dibenzoilrezorcinolului (DBR).

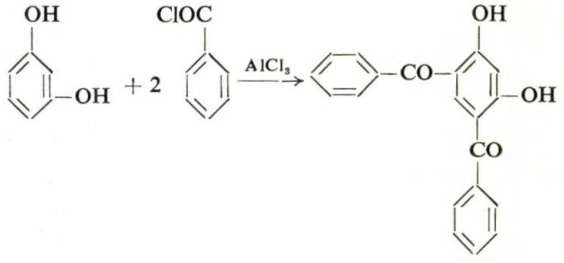
Sinteza dibenzoilrezorcinolului

O grupă cu caracteristici intermediare între monohidroxi- și dihidroxibenzofenone o constituie derivații rezorcinolului de tipul dibenzoilrezorcinolului.

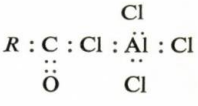
Dibenzoilrezorcinolul este un compus chimic cu formula brută $C_{20}H_{14}O_4$ sau $C_6H_5COC_6H_2(OH)_2COC_6H_5$ și se prezintă sub două forme izomere: 2,4- și 4,6-dibenzoilrezorcinolul.

Atît izomerul 2,4- cît și 4,6- se comportă corespunzător ca absorbere UV.

Dibenzoilrezorcinolul se prepară prin acilarea Friedel-Crafts a rezorcinei cu clorura de benzoil, în prezența clorurii de aluminiu. Schematic această reacție se poate formula astfel:



Conform teoriei, se presupune formarea unui complex intermediar al clorurii de aluminiu cu halogenura organică de tipul:



conform reacției:

$$C_6H_5COCl + AlCl_3 \rightarrow C_6H_5CCl_2OAlCl_2,$$

care în prezența rezorcinei trece într-un compus chimic:

$$2C_6H_5CCl_2OAlCl_2 + C_6H_4(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (HO)_2C_6H_3(C_6H_5CClOAlCl_2)_2$$

care se hidrolizează apoi cu o soluție diluată de acid clorhidric în vederea obținerii dibenzoilrezorcinolului și a oxiclorurii de aluminiu.

După îndepărtarea acidității prin spălări repetate cu apă produsul brut de reacție este supus distilării pentru îndepărtarea solventului. Reziduul rămas se dizolvă în alcool metilic la cald. Prin răcirea soluției la o temperatură de 0—10°C precipită dibenzoilrezorcinolul. Produsul purificat s-a obținut prin recristalizare din alcool metilic în prezență de cărbune animal.

Studiul sintezei dibenzoilrezorcinolului a avut ca scop determinarea acelor parametri de reacție care influențează randamentul și puritatea produsului.

Influența raportului molar clorură de benzoil-rezorcină

Reacția de acilare Friedel-Crafts în sinteza benzofenonelor decurge în general cu conversii specifice mici. Pentru a observa modul cum sînt influențate aceste conversii de prezența unui exces de clorură acidă s-au efectuat o serie de experiențe în care s-a variat raportul molar clorură acidă-rezorcină. Condițiile de experimentare au fost:

timp de adiție	clorură de aluminiu	5 min
	clorură de benzoil	10 min
temperatură de	adiție	60°C
	reacție	80°C
timp de reacție		3 ore

Din rezultatele experimentale se observă că un raport stoichiometric duce la conversii specifice mici și deci este necesar un exces de clorură de benzoil. Conversii satisfăcătoare s-au obținut cu raportul molar rezorcină-clorură de benzoil de 1 : 2,2.

Influența timpului de adiție a clorurii de benzoil

Clorura de benzoil formează un complex cu clorura de aluminiu, complex care reacționează cu rezorcina pentru a forma dibenzoilrezorcinolul. Deci, nu este indiferent modul de adiție a clorurii de benzoil la clorura de aluminiu. Experimental s-a observat că o adiție rapidă a clorurii acide determină o reacție violentă, cu degajare puternică de căldură (temperatura de reacție crește cu 10—15°C în timpul adiției), iar randamentul în produs finit scade.

S-a urmărit determinarea timpului optim de adiție a clorurii de benzoil în așa fel încît să se obțină rezultate satisfăcătoare. Condițiile de lucru au fost similare cu cele descrise.

Tabela 1

VARIAȚIA RAPORTULUI MOLAR CLORURĂ DE BENZOIL — REZORCINĂ

Raportul molar rezorcină/clorură de benzoil, mol/mol	Conversia, %	Caracterizarea dibenzoilrezorcinolului		
		p.t., °C	aciditate liberă, mg KOH/g	cifră de hidroxil, ** mg KOH/g
1:2	38,6	111—117	12,1	393
1:2,1	49,8	113—118	19,5	395
1:2,2	60,2	108—110	19,1	415
1:2,4	61,1	110—115	14,5	406

* Experimentările s-au efectuat în mediu de solvent — 1,1,2,2-tetracloretan **.

** Indicele de hidroxil teoretic al dibenzoilrezorcinolului corespunde la 380,9 mg KOH/g. Valorile superioare, indicele teoretic indică proporția de rezorcină nereacționată.

Tabela 2

VARIAȚIA TIMPULUI DE ADIȚIE A CLORURII DE BENZOIL

Timpul de adiție al clorurii de benzoil, min	Conversia, %	Caracterizarea dibenzoilrezorcinolului		
		p.t., °C	aciditate liberă, mg KOH/g	cifră de hidroxil, mg KOH/g
1	37,8	100—105	12,3	399
5	55,7	104—108	20,2	395
10	60,2	108—110	19,1	415
15	58,3	108—112	12,3	434

* Raport molar clorură de benzoil-rezorcină 2:1 și clorură de benzoil-clorură de aluminiu 1:1.

Tabela 3

INFLUENȚA TEMPERATURII DE ADIȚIE A REZORCINEI

Temperatura de adiție, °C	Conversia, %	Caracterizarea dibenzoilrezorcinolului		
		p.t., °C	aciditate liberă, mg KOH/g	cifră de hidroxil, mg KOH/g
60	60,2	108—110	19,1	415,0
70	53,2	104—108	25,6	393,0
80	46,5	102—110	23,2	434,0

* Raport molar clorură de benzoil-rezorcină 2,2:1 și clorură de benzoil-clorură de aluminiu 1:1.

Tabela 4

VARIAȚIA TEMPERATURII DE REACȚIE

Temperatura de adiție, °C	Temperatura de reacție, °C	Conversia, %	Caracterizarea dibenzoilrezorcinolului		
			p.t., °C	aciditate liberă, mg KOH/g	cifră de hidroxil, mg KOH/g
40	40	70,5	92—100	14,8	436
50	50	69,5	100—108	8,0	418
60	60	65,5	104—110	14,9	399
60	70	64,3	105—113	23,0	406
60	80	56,8	110—114	19,3	438

Influența temperaturii de adiție a rezorcinei

Un alt factor care influențează viteza de reacție, măsurată prin cantitatea de acid clorhidric degajat în timp, este temperatura de adiție a rezorcinei. Se pare că de această temperatură depinde și conversia rezorcinei la dibenzoilrezorcinol, după cum se observă și din tabela 3.

Rezultă că temperaturile de adiție a rezorcinei mai mari de 60°C duc la o scădere a conversiei specifice.

Influența temperaturii de reacție

În literatura de specialitate se menționează ca temperatură de lucru în sinteza dibenzoilrezorcinolului un interval de 20—80°C. Pentru restrîngerea acestui interval s-au efectuat determinări legate de stabilirea temperaturii optime. S-a lucrat cu un raport molar clorură de benzoil-rezorcină de 2,2: 1 și clorură de benzoil-clorură de aluminiu de 1: 1. Rezultatele experimentale sînt indicate în tabela 4.

Pentru un timp de reacție de 3 ore se poate considera ca temperatură maximă de reacție temperatura de 70°C. Peste această temperatură conversia specifică a rezorcinei la dibenzoilrezorcinol scade simțitor.

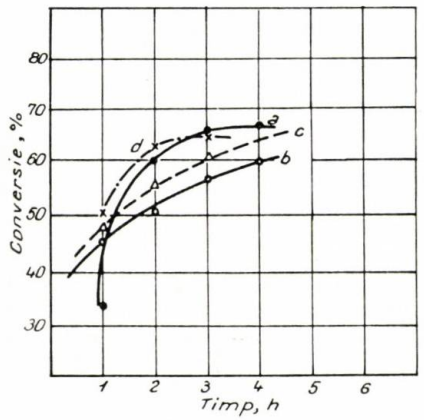


Fig. 1. Conversia la DBR, funcție de temperatură și raport molar:
— — — — raport molar ClB_2—$AlCl_3$=1:0,3; *a* — 60°C; *b* — 80°C;
—·—·— raport molar 1:1; *a* — 60°C; *b* — 80°C.

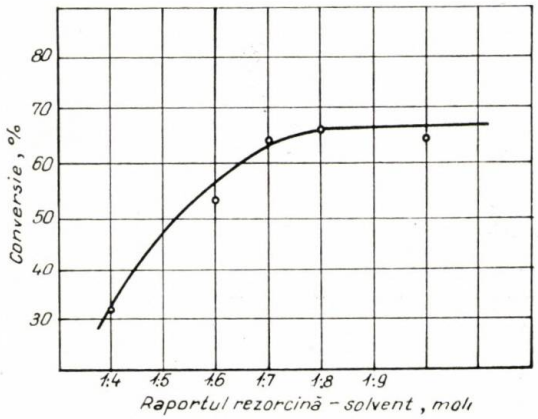


Fig. 2. Conversia la DBR, funcție de diluție.

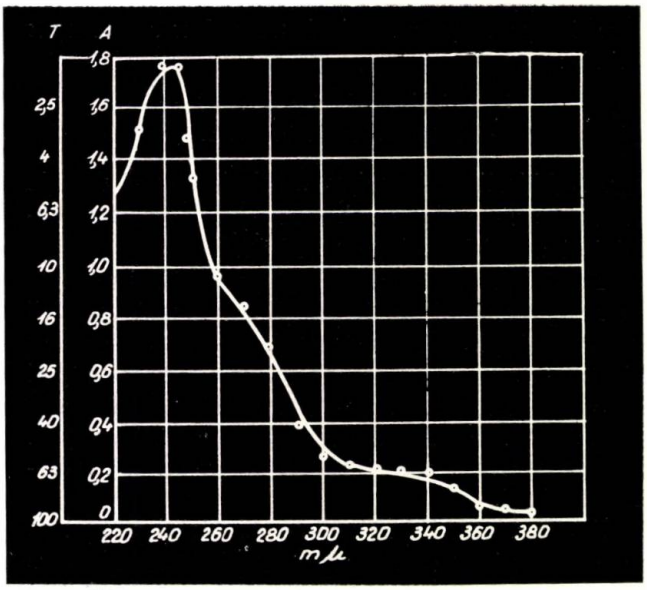


Fig. 3. Spectrul de absorbție a DBR brut.

Influența timpului de reacție

Cu privire la timpul de reacție, în literatura de specialitate sînt date mai multe variante:

— Menținerea amestecului de reacție timp de 24 de ore la temperatura camerei, urmată de o încălzire timp de o oră la 80°C.

— Încălzire directă la 80°C timp de o oră etc.

Determinarea timpului de reacție prin încălzirea directă a amestecului la temperatura corespunzătoare este mai logică și din punctul de vedere al productivității instalației; menținerea 24 de ore la temperatura camerei nu aduce nici o îmbunătățire sensibilă în rezultatele obținute.

Experimentările efectuate pentru două temperaturi de reacție 60 și 80°C, precum și pentru două rapoarte molare clorură de benzoil-clorură de aluminiu, și anume 1: 0,8 și 1: 1 sînt date în figura 1.

Se observă că timpul de acilare necesar corespunde la aproximativ 3 ore. Pentru acest timp cele mai bune conversii rezultate sînt la temperatura de 60°C și la un raport molar clorură de benzoil clorură de aluminiu de 1: 1.

Conversia specifică la dibenzoilrezorcinol este influențată și de diluția mediului de reacție, așa cum rezultă și din figura 2. Drept solvent s-a utilizat 1,1,2,2-tetracloretan.

Produsul brut rezultat din reacție conține urme de clorură de benzoil și rezorcină nereacționate. Pentru dibenzoilrezorcinolul purificat prin recristalizarea produsului brut din alcool metilic în prezența cărbunelui animal s-a determinat spectrul de absorbție în ultraviolet. Spectrele obținute s-au comparat cu spectrul dibenzoilrezorcinolului indicat în literatura de specialitate. Spectrele de absorbție pentru produse cu diferite grade de puritate sînt indicate în figurile 3, 4, 5.

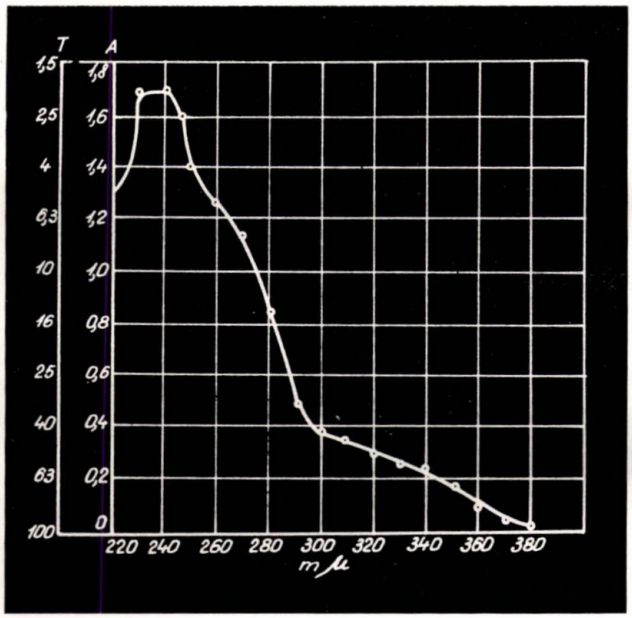


Fig. 4. Spectrul de absorbţie a DBR recristalizat.

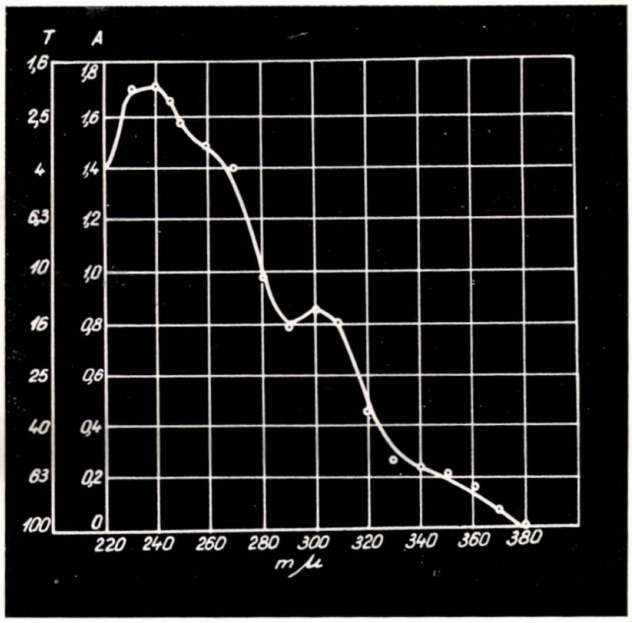


Fig. 5. Spectrul de absorbţie a DBR dublu recristalizat.

Evaluarea dibenzoilrezorcinolului ca absorber UV

Dibenzoilrezorcinolul astfel sintetizat a fost evaluat ca absorber UV pentru policlorura de vinil rigidă. Epruvetele necesare expunerii au fost obţinute prin vălţuire şi apoi presate în plăci de 0,5 mm grosime.

Probele cu dimensiunile de 150 × 75 × 0,5 mm au fost expuse la staţiunile Agigea (climat marin) şi Cristianul Mare (climat alpin) pe rame de lemn orientate la 45° faţă de sol în direcţia sud.

Rezultatele după 12 luni de expunere sînt date în tabela 5.

Tabela 5

Probele evaluate	Cristianul Mare		Agigea	
	E, kgf/cm²	îndoire la 180° N = normal	E, kgf/cm²	îndoire la 180° N = normal
PVC rigid nestab. UV Proba iniţială	21 500	N	21 500	N
PVC rigid 0,3% DBR	20 170	N	21 300	N
PVC rigid 0,5% DBR	18 500	N	19 800	N
PVC rigid 0,1% DBR + stearat de Pb	22 500	N	16 500	N
PVC rigid 0,3% DBR + stearat de Pb	18 400	N	18 400	N
PVC rigid 0,5% DBR + stearat de Pb	17 200	N	21 000	N

* Probele de PVC nestabilizate la UV s-au degradat complet după şase luni; E = elasticitate la flexiune.

** Comportarea s-a urmărit în timp prin determinarea unor proprietăţi fizico-mecanice, a căror variaţie permite aprecierea gradului de îmbătrînire în condiţiile date.

Practic, după un an, atît în climatul alpin cît şi în cel marin, comportarea probelor stabilizate la UV cît şi termic cu stearatul de plumb a fost satisfăcătoare pentru un conţinut minim de 0,3% absorber în climat alpin şi circa 0,5% în climat marin.

Concluzii

— Lucrarea prezintă sinteza unui compus chimic, dibenzoilrezorcinolul, recomandat ca absorber UV pentru stabilizarea la lumină a policlorurii de vinil.

— În studiul de evaluare, care urmăreşte în timp comportarea materialelor din PVC stabilizate şi nestabilizate în condiţii climatice extreme (climat alpin şi climat marin), eficacitatea dibenzoilrezorcinolului s-a dovedit clar după un an de expunere, în timp ce probele nestabilizate s-au distrus complet după şase luni.

— Dezvoltarea pe care industria materialelor plastice o cunoaşte la noi în ţară cere pentru introducerea PVC în cît mai multe domenii de utilizare, mai ales tehnice, produse de calitate superioară, rezistente la intemperii. Stabilizarea macromoleculelor sintetice la radiaţii UV este una dintre principalele sarcini pe care trebuie să şi le asume industria prelucrătoare de materiale plastice.

Bibliografie

1. Weicksel, J. A. În: Modern Plastics Encyclopedia, 1961, p. 401.
2. Weicksel, J. A. În: Modern Plastics Encyclopedia, 1962, p. 458.
3. Strobel, A. F. şi Leibovitz, M. R. În :Modern Plastics Encyclopedia, 1963, p. 497.
4. Coleman, R. A. şi Weicksel, J. A. În: Mod. Plastics, nr. 8, aug. 1959, p. 117.
5. Vale, C. P. Chem. and. Ind., nr. 9, sept. 1961, p. 268.
6. Pery, N. L. În: SPE J., **15**, nr. 7, iul. 1959, p. 550.
7. Graham, P. R., Darby, J. R. şi Katlafski, B. În: J. Chem. Eng. Data **4**, nr. 4, iul.—aug. 1959, p. 372.

▲▲▲

E. Dutkai

Piroliza în arc electric a unui amestec de metan cu hidrocarburi parafinice superioare și folosirea căldurii sensibile a gazelor cracate

Dezvoltarea și transpunerea pe scară industrială, în ultimul timp, a unor noi procedee de obținere a acetilenei pe bază petrochimică au impus unele perfecționări la primul dintre aceste procedee: piroliza în arc electric a metanului.

Elementul hotărîtor care determină prețul acetilenei obținute prin acest procedeu este consumul specific de energie electrică; reducerea acestuia s-a efectuat folosind:

— mărirea cifrei de carbon a gazelor de alimentare a reactorului de piroliză;

— răcirea directă cu hidrocarburi lichide a gazelor cracate obținute în reactorul de piroliză în arc electric a gazului metan.

Mărirea cifrei de carbon a gazelor de alimentare a reactorului s-a realizat prin introducerea în metan a unor hidrocarburi parafinice gazoase superioare. În acest scop s-a folosit butanul.

Prin răcirea cu hidrocarburi lichide a gazelor cracate s-a urmărit valorificarea căldurii sensibile a acestora.

Din bilanțul de energie al procesului de cracare în arc electric rezultă că aproximativ 50% din energia furnizată de arcul electric este preluată de gazele cracate sub formă de căldură sensibilă, temperatura gazelor cracate la ieșirea din arc fiind de circa 1 500°C. Această cantitate de energie este imediat preluată de agentul de stropire, care în mod obișnuit este apa.

În experimentările care s-au executat în cadrul Institutului CHIMIGAZ ca agent de răcire directă s-a folosit o benzină de tip auto cu densitatea 0,748 kg/dm³, recuperîndu-se energia termică a gazelor cracate, în sensul folosirii ei la piroliza benzinei în acetilenă și etilenă.

Considerații teoretice

Pentru cracarea unui mol dintr-o hidrocarbură parafinică în acetilenă și hidrogen, în cazul teoretic al unei conversii totale, considerîndu-se că are loc numai reacția de formare a acetilenei, energia calorică necesară se compune din:

— energia calorică necesară transformării izoterme la temperatura de reacție a hidrocarburii respective în acetilenă și hidrogen;

— energia calorică necesară încălzirii hidrocarburii la temperatura de reacție.

În seria hidrocarburilor parafinice, energia termică necesară cracării metanului în acetilenă și hidrogen are valoarea maximă. Teoretic, această cantitate de energie este de 4,72 kWh/Nm³ C_2H_2, corespunzînd căldurii reacției de formare a acetilenei din metan la care se adaugă 3,22 kWh/Nm³ C_2H_2, energia necesară încălzirii gazelor de reacție la temperatura de reacție. Practic, datorită reacțiilor secundare de descompunere în elemente a metanului și a acetilenei și echilibrului reacției principale, nu se poate merge pînă la o conversie totală, o parte apreciabilă din gazul metan introdus trecînd fără să fie transformat. Din acest motiv, consumul real de energie se ridică pînă la 12 kWh/Nm³ C_2H_2.

Pentru a reduce acest consum mare de energie se poate acționa prin:

— reducerea căldurii totale necesare reacției de formare a acetilenei și respectiv temperaturii la care aceasta are loc;

— valorificarea căldurii sensibile a gazelor cracate.

Analizînd consumul de energie necesar formării unui mol de acetilenă prin cracarea diferitelor hidrocarburi parafinice (tabela 1), se observă că aceasta scade o dată cu creșterea greutății moleculare, începînd de la metan, unde are valoarea maximă.

Pentru a afla temperatura la care are loc cracarea în acetilenă și hidrogen a diferitelor hidrocarburi parafinice, s-a calculat aceasta din ecuația variației energiei libere a reacției respective. Din aceste calcule s-a obținut temperatura minimă necesară ca procesul să aibă loc, temperatură care corespunde condiției în care variația energiei libere este egală cu zero. Din valorile obținute se observă că această temperatură minimă scade pe măsură ce greutatea moleculară a hidrocarburii crește.

În cazul metanului, temperatura minimă este 1 215°C, la etan 957°C, la propan 937°C și în cazul butanului 847°C. Calculînd variația energiei libere a reacției de cracare a butanului în etilenă și hidrogen s-a obținut pentru temperatura minimă necesară valoarea de numai 570°C. Pe lîngă reacțiile de cracare, în acetilenă și etilenă au loc și reacții secundare de descompunere a acestora în cărbune și hidrogen. Viteza lor fiind însă mai mică decît a reacțiilor principale ele pot fi parțial evitate prin scurtarea considerabilă a timpului de reacție.

În procesul de descompunere termică a hidrocarburilor superioare predomină două reacții care au loc concomitent:

— reacții de dehidrogenare;

— reacții de cracare (ruperea legăturii C—C).

Calculîndu-se temperatura la care devin posibile aceste reacții în cazul *n*-nonanului (hidrocarbură cu care s-a asimilat benzina pe baza curbei de distilare), s-a găsit că prima are loc la o temperatură de ~600°C și cea de-a doua de ~300°C. Cu toate acestea, chiar în cazul hidrocarburilor lichide trebuie lucrat la temperaturi mai mari de ~900°C, deoarece ele se descompun înaintea formării acetilenei.

În ceea ce privește mecanismul reacției de cracare a hidrocarburilor parafinice, se admite, în general, că acesta decurge prin intermediul radicalilor liberi. Aceștia se formează prin descompunerea hidrocarburii respective la temperaturi înalte.

În cazul reacțiilor secundare de descompunere în carbon și hidrogen, pentru a se forma negru de fum este necesar ca acest carbon atomic gazos, care se obține în reacție, să se asocieze la particulele de negru de fum. Dacă viteza de formare a cărbunelui atomic este foarte mare, viteza de formare a negrului de fum din acest cărbune este, în schimb, mult mai mică, deoarece la acesta din urmă trebuie să distingem viteza formării nucleului și viteza de creștere a fazei solide. După cum viteza de formare a particulelor de negru de fum și viteza de creștere a acestora sînt mult mai mici decît viteza de formare a cărbunelui atomic, acestea sînt acelea care determină viteza reacției de formare a negrului de fum. Particulele de negru de fum existente favorizează precipitarea negrului de fum ca orice suprafață solidă (pereții vaselor de reacție), care accelerează formarea nucleelor. Acest proces este accelerat atunci cînd suprafețele reactoarelor sînt fierbinți.

Pentru evitarea formării negrului de fum, factorul cel mai important îl constituie timpul scurt de reacție și răcirea rapidă a gazelor fierbinți.

Din cele expuse rezultă că, introducînd în gazul metan ce urmează a fi cracat hidrocarburi parafinice superioare, se vor reduce atît consumul de energie necesar reacției de formare a acetilenei cît și temperatura necesară ca această reacție să aibă loc.

Pe de altă parte, ținînd seamă de nivelul înalt de temperatură a gazelor de reacție obținute prin cracarea metanului, căldura lor sensibilă va putea fi folosită la cracarea unor hidrocarburi parafinice superioare, care necesită pentru aceasta o căldură de reacție pentru formarea acetilenei și o temperatură de reacție mult mai mică decît în cazul metanului.

Tabela 1

ENERGIILE NECESARE FORMĂRII UNUI MOL DE ACETILENĂ PRIN CRACAREA DIFERITELOR HIDROCARBURI PARAFINICE

Reacția	energia necesară	
	pe mol C_2H_2	pe kg C_nH_m
$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$	+ 95,54 kcal.	$2,97 \times 10^6$ cal.
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$	+ 80,36 kcal.	$2,78 \times 10^6$ cal.
$2C_3H_8 \rightarrow 3C_2H_2 + 5H_2$	+ 75,2 kcal.	$2,56 \times 10^6$ cal.
$C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_2 + 3H_2$	+ 68,80 kcal.	$2,35 \times 10^6$ cal.
$2C_5H_{12}$ gaz. $\rightarrow 5C_2H_2 + 7H_2$	+ 67,6 kcal.	$2,34 \times 10^6$ cal.
$2C_5H_{12}$ lich. $\rightarrow 5C_2H_2 + 7H_2$	+ 70,10 kcal.	$2,43 \times 10^6$ cal.
C_8H_{18} lich. $\rightarrow 4C_2H_2 + 5H_2$	+ 69,0 kcal.	$2,21 \times 10^6$ cal.

În ambele cazuri, consumul de energie termică rămîne egal cu acela al cracării obișnuite a metanului, dar cantitatea de acetilenă formată va fi mai mare, și, prin aceasta, consumul specific de energie se va reduce, apărînd, în schimb, consumul de hidrocarbură parafinică superioară.

Rezultate experimentale

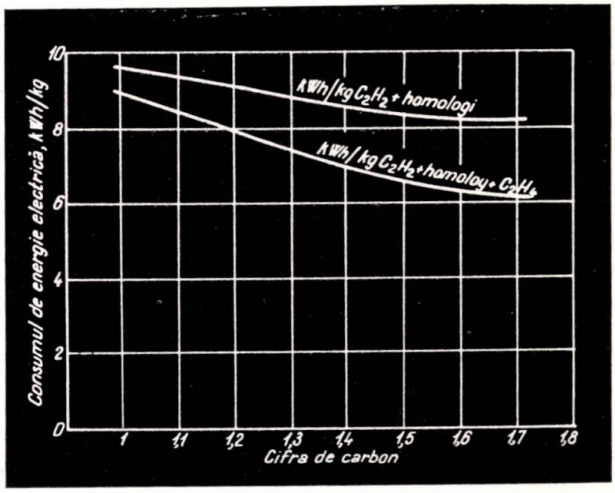
Lucrările au fost executate pe un reactor experimental de piroliză în arc electric a metanului cu următoarele caracteristici electrice: tensiunea redresată 3 750 V; intensitatea redresată 216 A.

În experiențele de răcire directă, în locul sistemului de injectare a apei s-a montat un reactor prevăzut și cu răcire cu hidrocarburi lichide. Acesta constă dintr-un tub avînd în partea superioară un dispozitiv pentru injectarea hidrocarburii lichide, și în partea inferioară un sistem de răcire directă cu apa.

A. Mărirea cifrei de carbon a gazelor de alimentare a reactorului de piroliză în arc electric

Pentru a varia cifra de carbon (mol carbon/mol gaz) a gazelor de alimentare a reactorului de piroliză, s-au introdus diferite debite de butan în gazul metan care intră în distribuitorul reactorului. În aceste experiențe răcirea gazelor cracate s-a făcut cu apă, și nu cu benzină.

Fig. 1. Variația consumului specific de energie electrică în funcție de cifra de carbon.



a) *Variația consumului de energie electrică în funcție de cifra de carbon.* Urmărind variația consumului de energie electrică pe kg acetilenă și etilenă (fig. 1) se observă că acesta scade pe măsura creșterii cifrei de carbon. Scăderea este cea mai accentuată pentru o cifră de carbon de 1,6—1,7 mol carbon/mol gaz, după care consumul specific tinde să rămînă la aceeași valoare atunci cînd cifra de carbon crește în continuare.

Astfel, pentru cifra de carbon 1 se obține un consum de energie electrică de 9,35 kWh/kg C_2H_2 + omologi și de 8,96 kWh/kg $C_2H_2 + C_2H_4$, iar pentru cifra de carbon 1,7 consumul este de 8,20 kWh/kg C_2H_2 + omologi și 6,10 kWh/kg $C_2H_2 + C_2H_4$.

La încercările efectuate cu gaze avînd cifra de carbon mai mare de 1,7 s-a observat că tensiunea și, paralel cu ea, puterea electrică din arc au crescut apreciabil în comparație cu același debit de gaz cu cifra de carbon 1. Acest lucru a provocat ruperi foarte dese ale arcului electric, deci o instabilitate în funcționarea instalației. Faptul acesta este explicabil dacă se ține seamă de debitul mai mare de gaze cracate care se obține atunci cînd se introduce mai

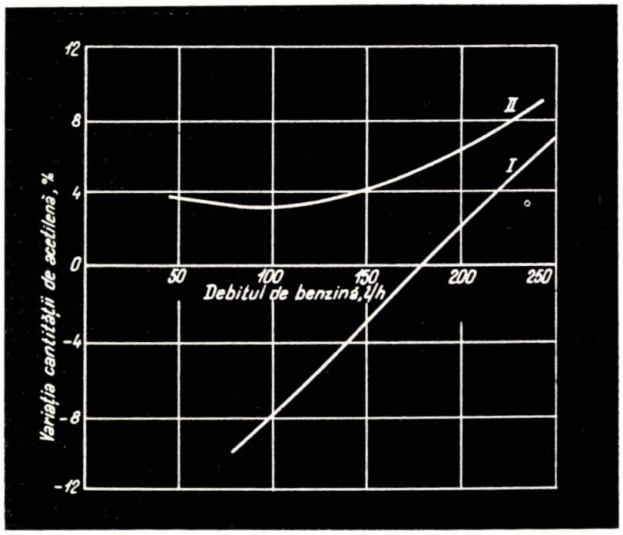


Fig. 2. Variația creșterii relative a cantității de C_2H_2 în funcție de debitul de benzină. Temperatura de intrare a benzinei 20°C; *I* — reactor cu răcire *I*; *II* — reactor cu răcire *II*. Temperatura de ieșire din electrodul inferior 1 250°C.

mult butan. Mărirea debitului de gaze cracate atrage după sine alungirea arcului electric și deci creșterea tensiunii și curentului redresate, necesare întreținerii lui.

b) *Variația procentului de acetilenă și etilenă în gazele cracate, în funcție de cifra de carbon.* Procentul de acetilenă + omologi în gazele cracate crește o dată cu creșterea cifrei de carbon a gazelor care se crachează. Pentru cifra de carbon 1 concentrația în acetilenă a gazelor este de 13,24% (procent volumetric), iar pentru cifra de carbon 1,78 procentul crește la 16,29%.

Procentul de etilenă în gazele cracate crește și el o dată cu creșterea cifrei de carbon, însă într-o măsură mult mai mare decît cel al acetilenei. Astfel, pentru cifra de carbon 1 procentul de etilenă în gazele cracate este de 0,79%, pe cînd pentru cifra de carbon 1,78 acesta este de 5,68%.

În ceea ce privește variația creșterii relative a cantității de acetilenă și etilenă, aceasta este aproape proporțională cu cifra de carbon.

S-a efectuat o serie de încercări în care s-a folosit la alimentarea reactorului de piroliză în arc un gaz cu cifra de carbon 1,7 și s-au răcit brusc gazele cracate cu benzină. Dacă se urmărește variația temperaturii gazelor la ieșirea din electrodul inferior al reactorului de piroliză în funcție de cifra de carbon, se observă că temperatura scade pe măsura creșterii cifrei de carbon, ajungîndu-se la o temperatură de 940°C în cazul cifrei de carbon 1,7. Pentru temperaturi așa mici la ieșirea din electrodul inferior, răcirea cu benzină nu determină creșteri însemnate ale cantității de acetilenă sau etilenă atunci cînd se face raportarea la cantitățile obținute din gazele de alimentare cu cifra de carbon 1,7.

Atunci cînd se raportează aceasta numai la cantitatea de acetilenă obținută în plus s-a observat că, pentru debite mici de benzină, descompunerile de acetilenă sînt mai mari decît formarea acesteia.

B. Răcirea directă a gazelor cracate cu hidrocarburi lichide

În experiențele de călire a gazelor cracate cu hidrocarburi lichide s-a lucrat în diferite condiții la ieșirea din electrodul inferior al reactorului de piroliză în arc electric, respectiv cu diferite debite și temperaturi ale gazelor cracate. Pentru aceeași condiție, la ieșirea din electrodul inferior s-a variat debitul de benzină folosit la călirea gazelor cracate.

S-au folosit două tipuri de reactoare pentru călire, cu aceeași lungime, diferind doar ca diametru, primul reactor avînd diametrul mai mare.

a) *Influența timpului de contact asupra formării acetilenei și etilenei.* În încercările efectuate cu reactorul *I* s-a lucrat în condițiile unui timp de contact de circa 1/500 s. S-a observat că la debite mici de benzină are loc o variație negativă a cantității de acetilenă, ea devenind pozitivă de-abia la debite de benzină mai mari de 180 l/h (fig. 2, curba *I*). Explicația constă în faptul că, pe lîngă o răcire insuficientă a gazelor cracate, atunci cînd se lucrează cu debite mici de benzină există și un timp de contact destul de mare (1/500 s), ambele favorizînd descompunerea acetilenei formate înainte de răcire în reactorul de piroliză propriu-zis.

După prima serie de încercări de răcire directă a gazelor cracate cu benzină, lucrînd cu reactorul *I* s-a observat o depunere de negru de fum aglomerat în interiorul tubului de reacție, iar diametrul acestuia s-a redus la o valoare aproximativ egală cu cea a electrodului inferior.

Această formare de negru de fum a fost favorizată de menținerea acetilenei și a hidrocarburilor parafinice un timp mai îndelungat în zona de răcire cu hidrocarburi lichide. Depunerea a fost favorizată de creșterea diametrului reactorului cu răcire directă și deci de viteze mai mici de antrenare a negrului de fum.

Din motivele arătate s-a confecționat reactorul *II*, prevăzut, de asemenea, cu răcire directă. În încercările făcute cu acest tip de reactor, în aceleași condiții de temperatură a gazelor la ieșirea din electrodul inferior, se observă o creștere normală a cantității de acetilenă în funcție de debitul de benzină. Creșterea cantității de acetilenă este mult mai mare decît în cazul lucrului cu reactorul *I*, ea avînd mereu o valoare pozitivă (fig. 2, curba *II*). Timpul de contact, care în cazul acesta este mai mic, împiedică parțial reacția de descompunere în elemente a acetilenei.

Dacă se urmărește variația procentuală a cantității de etilenă în funcție de debitul de benzină, se observă că, în cazul reactorului *I* (fig. 3, curba *I*), creșterea ei este mai mare decît în cazul variantei *II* (fig. 3, curba *II*).

În cazul etilenei, un timp de contact mai mare favorizează formarea acesteia, fapt care explică creșterea mai mare a cantității de etilenă în cazul reactorului *I*. Se observă că variația relativă a cantității de etilenă atinge un maxim în jurul debitului de 150 benzină l/h, după care începe iar să scadă. Faptul se explică prin aceea că, peste un anumit debit de benzină, căderea de temperatură în reactor este suficient de mare pentru a diminua reacția de cracare a hidrocarburilor la etilenă.

b) *Influența temperaturii gazelor la ieșirea din electrodul inferior asupra creșterii cantității de acetilenă și etilenă.* În experiențele făcute cu reactorul *II*, lucrînd cu benzină rece, s-a observat că variația relativă a cantității de acetilenă este cu atît mai mare cu cît temperatura gazelor cracate la ieșirea din electrodul inferior este mai mare. Acest lucru este normal deoarece cantitatea de căldură cedată aceleiași cantități de benzină este cu atît mai mare, pentru același debit de gaze cracate, cu cît temperatura gazelor cracate este mai mare. În consecință, și temperatura amestecului de gaze cracate și vapori de benzină va fi mai ridicată și cantitatea de benzină cracată mai mare. Același lucru se poate spune și la creșterea cantității de etilenă în funcție de debitul de benzină pentru diferite condiții de ieșire a gazelor cracate din electrodul inferior.

Comparînd creșterea relativă a cantităților de acetilenă cu cele ale etilenei, se observă că, în cazul acetilenei, la debite mici de benzină există o creștere mult mai mică decît la debite mai mari (fig. 4, curba *I*). Faptul se explică prin descompunerile de acetilenă care au loc din cauza unei răciri insuficiente a gazelor cracate atunci cînd se lucrează cu debite mici de benzină pentru călire. Descompunerile de acetilenă sînt mai reduse la temperaturi mai scăzute ale gazelor la ieșirea din electrodul inferior, cînd și un debit mic de benzină coboară suficient de mult temperatura amestecului, pentru a evita sau diminua aceste descompuneri.

Atît în cazul creșterii cantității de acetilenă cît și de etilenă, creșterea are un maxim la valoarea de circa 200 benzină l/h pentru acetilenă și 150 l/h pentru etilenă (fig. 4 și 5). La acetilenă maximul creșterii relative se găsește la un debit de benzină mai mare decît în cazul etilenei, tocmai din cauza descompunerilor de acetilenă care au loc la debite mai mici de benzină. La debite mai mari de benzină

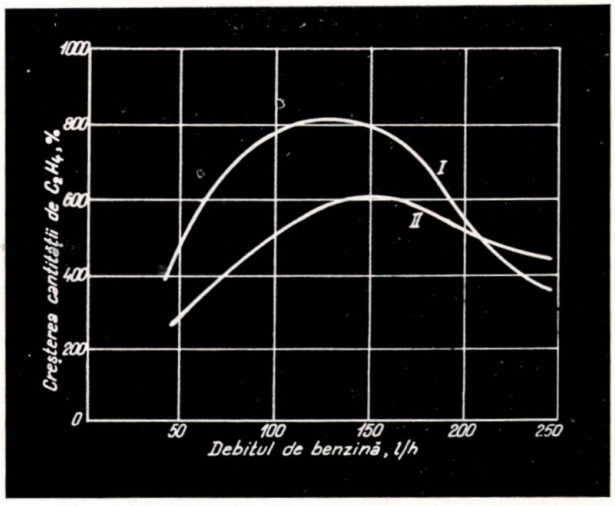


Fig. 3. Variația creșterii relative a cantității de C_2H_4 în funcție de debitul de benzină. Temperatura de intrare a benzinei 20°C. Temperatura de ieșire la electrodul inferior 1 250°C: *I* — reactor cu răcire *I*; *II* — reactor cu răcire *II*.

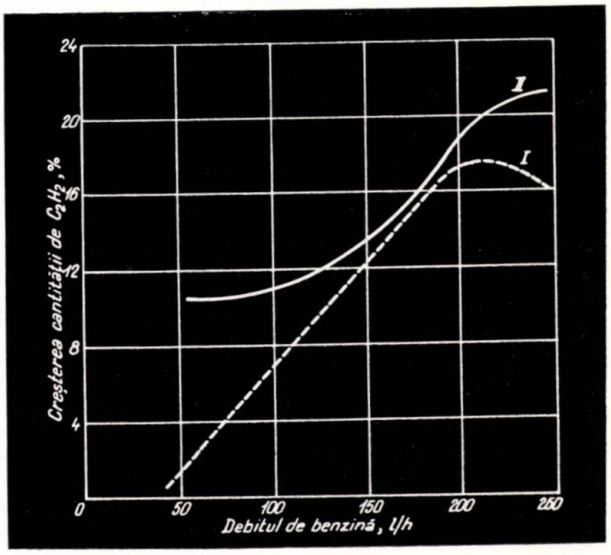
(peste 150, respectiv 200 l/h) temperatura medie a gazelor din reactorul cu răcire fiind mai mică și reacțiile de cracare se diminuează (fig. 4 și 5, curba *I*).

c) *Influența preîncălzirii benzinei asupra creșterilor relative ale cantității de acetilenă și etilenă.* Lucrînd în aceleași condiții de debit și temperatură ale gazelor cracate la ieșirea din electrodul inferior, s-au făcut experiențe cu benzină preîncălzită. Preîncălzirea benzinei s-a realizat în manșonul de răcire al reactorului de călire, transformîndu-l pe acesta într-un schimbător de căldură benzină-gaze de reacție.

După preîncălzire, benzina a fost injectată în gazele cracate fierbinți prin aceleași dispozitive ca și benzina rece.

Introducerea benzinei sub formă de vapori sau vaporizată în majoritate a dat posibilitatea unei amestecări mai bune cu gazele ce ies din electrodul

Fig. 4. Variația creșterii relative a cantității de C_2H_2 în funcție de debitul de benzină. Temperatura de ieșire la electrodul inferior 1 415°C; *I* — temperatura de intrare a benzinei 20°C; *II* — temperatura de intrare a benzinei 135°C.



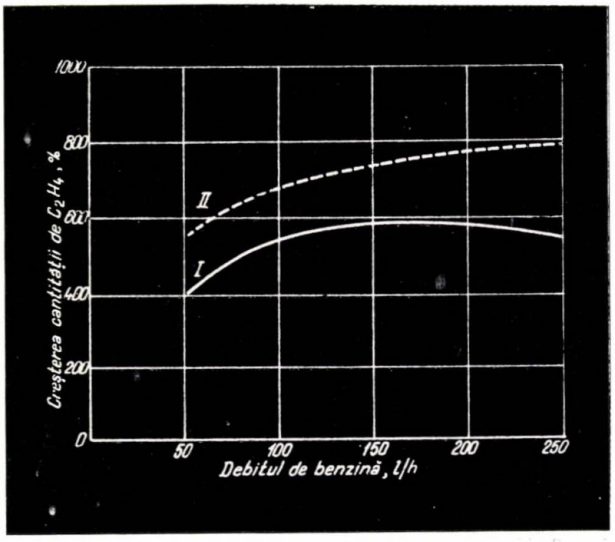
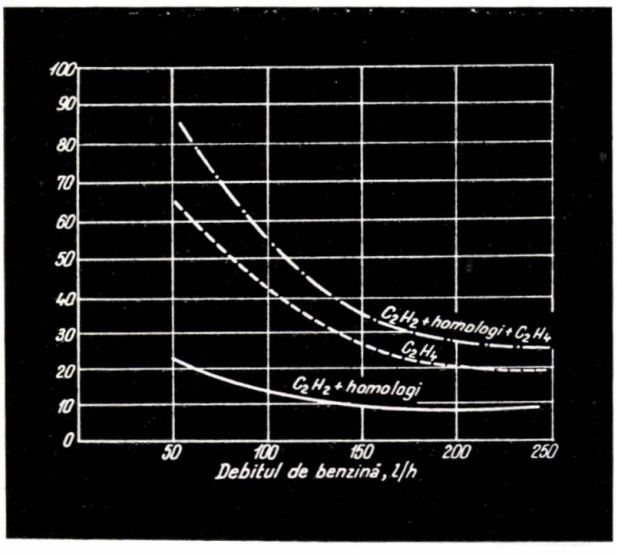


Fig. 5. Variaţia creşterii relative a cantităţii de C_2H_4 în funcţie de debitul de benzină. Temperatura de ieşire la electrodul inferior 1 415°C; *I* — temperatura de intrare a benzinei 20°C; *II* — temperatura de intrare a benzinei 135°C.

inferior şi deci unei răciri mai uniforme datorită transferului caloric mai bun. Acest lucru a dus la o micşorare a cantităţilor de acetilenă descompusă şi a mărit coeficientul de cracare al benzinei. Se observă că valorile creşterilor relative ale cantităţii de acetilenă şi etilenă sînt mai mari în cazul folosirii benzinei preîncălzite decît în cazul aceleia reci (fig. 4 şi 5, curba *II*). Pentru debite mai mici de benzină caldă, descompunerile de acetilenă nu sînt aşa de puternice ca în cazul lucrului cu benzină rece. Din încercările efectuate a rezultat că condiţiile optime de lucru sînt pentru debite de benzină de circa 200 l/h, cînd creşterile relative de acetilenă sînt de aproximativ 20%.

d) *Variaţia procentului de acetilenă şi etilenă în gaze în urma călirii cu hidrocarburi lichide.* Urmărind variaţia procentului de acetilenă în gazele de reacţie

Fig. 6. Variaţia conversiei benzinei în C_2H_2 şi C_2H_4 în funcţie de debitul de benzină. Temperatura de ieşire la electrodul inferior 1 415°C. Temperatura de intrare a benzinei 135°C.



ce părăsesc reactorul de călire s-a observat că el rămîne aproximativ constant (~ 13%), variind foarte puţin în raport cu debitul de benzină şi cu condiţiile de ieşire a gazelor cracate din electrodul inferior. Faţă de proba-etalon efectuată numai cu metan, fără răcire cu benzină, procentul de acetilenă scade puţin (circa 1%), în schimb are loc o creştere a debitului de gaze cracate în urma injectării şi cracării benzinei cu circa 25%.

În cazul etilenei, răcirea directă cu benzină aduce după sine o creştere a procentului de etilenă de la 0,7—0,8% pentru probele cu metan pînă la circa 4—5%.

e) *Variaţia transformării benzinei în acetilenă şi etilenă în funcţie de condiţiile de lucru.* Conversia benzinei în acetilenă şi etilenă scade pe măsura creşterii debitului de benzină folosit la răcire pentru aceleaşi condiţii de ieşire a gazelor din electrodul inferior (fig. 6).

Randamentul scade, de asemenea, o dată cu scăderea temperaturii gazelor ce părăsesc electrodul inferior pentru aceleaşi debite de benzină şi răcire. În ambele cazuri scăderea randamentului este provocată de o micşorare a temperaturii medii a gazelor din reactorul prevăzut cu dispozitivul de injectare a benzinei. În cazul acetilenei, la debite mici de benzină rece, se observă o creştere a randamentului cu creşterea debitului din cauza descompunerilor de acetilenă care au loc la debite mici de benzină.

Lucrînd cu benzină preîncălzită se obţin randamente de transformare în acetilenă şi etilenă mult mai bune decît cu benzină rece. Astfel, pentru un debit de 50 l/h benzină se obţin următoarele rezultate:

— cu benzină rece conversia în acetilenă este 3,29% şi în etilenă 46,70%;

— cu benzină preîncălzită, valorile conversiei sînt 24,3% în acetilenă şi 65% în etilenă.

Consideraţii tehnico-economice

Din calculele tehnico-economice făcute asupra experienţelor efectuate s-au obţinut următoarele rezultate:

a) În cazul lucrului cu un gaz de alimentare a reactorului cu cifra de carbon mărită, preţul acetilenei obţinute creşte mult mai repede în funcţie de cifra de carbon decît preţul energiei electrice şi al materiei prime. Acest lucru este normal deoarece consumul de energie electrică (kWh/kg C_2H_2 + omologi) este apreciabil mai mic pentru o cifră de carbon a gazului de alimentare de 1,7 faţă de cifra de carbon 1.

b) În cazul răcirii gazelor cracate cu benzină rece:

— costul acetilenei obţinute în plus variază în jurul costului benzinei introduse;

— costul cantităţilor de acetilenă şi etilenă obţinute în plus este de circa două ori mai mare decît costul benzinei introduse.

c) În cazul răcirii gazelor cracate cu benzină preîncălzită:

— costul acetilenei obţinute în plus este de circa 1,3—1,5 ori mai mare decît costul benzinei folosite la călire;

— costul cantităţilor de acetilenă şi etilenă obţinute în plus este de circa 2,5—3 ori mai mare decît costul benzinei.

Concluzii

Ridicarea cifrei de carbon a gazelor de alimentare este o cale importantă de reducere a preţului de cost al acetilenei, mai ales atunci cînd pentru îmbogăţirea metanului în locul butanului se folosesc gaze de sondă. În afară de aceasta se impune şi o valorificare a etilenei prin separarea acesteia.

Răcirea gazelor cracate cu hidrocarburi lichide este un procedeu rentabil în următoarele condiţii:

— să se folosească hidrocarburi lichide complet vaporizate;

— să existe o instalaţie de separare a etilenei din produşii de reacţie;

— să se efectueze răcirea cu hidrocarburi lichide ieftine. În cazul în care se lucrează cu benzină rece, cantitatea de acetilenă obţinută în plus nu compensează cheltuielile legate de costul benzinei folosite la răcire.

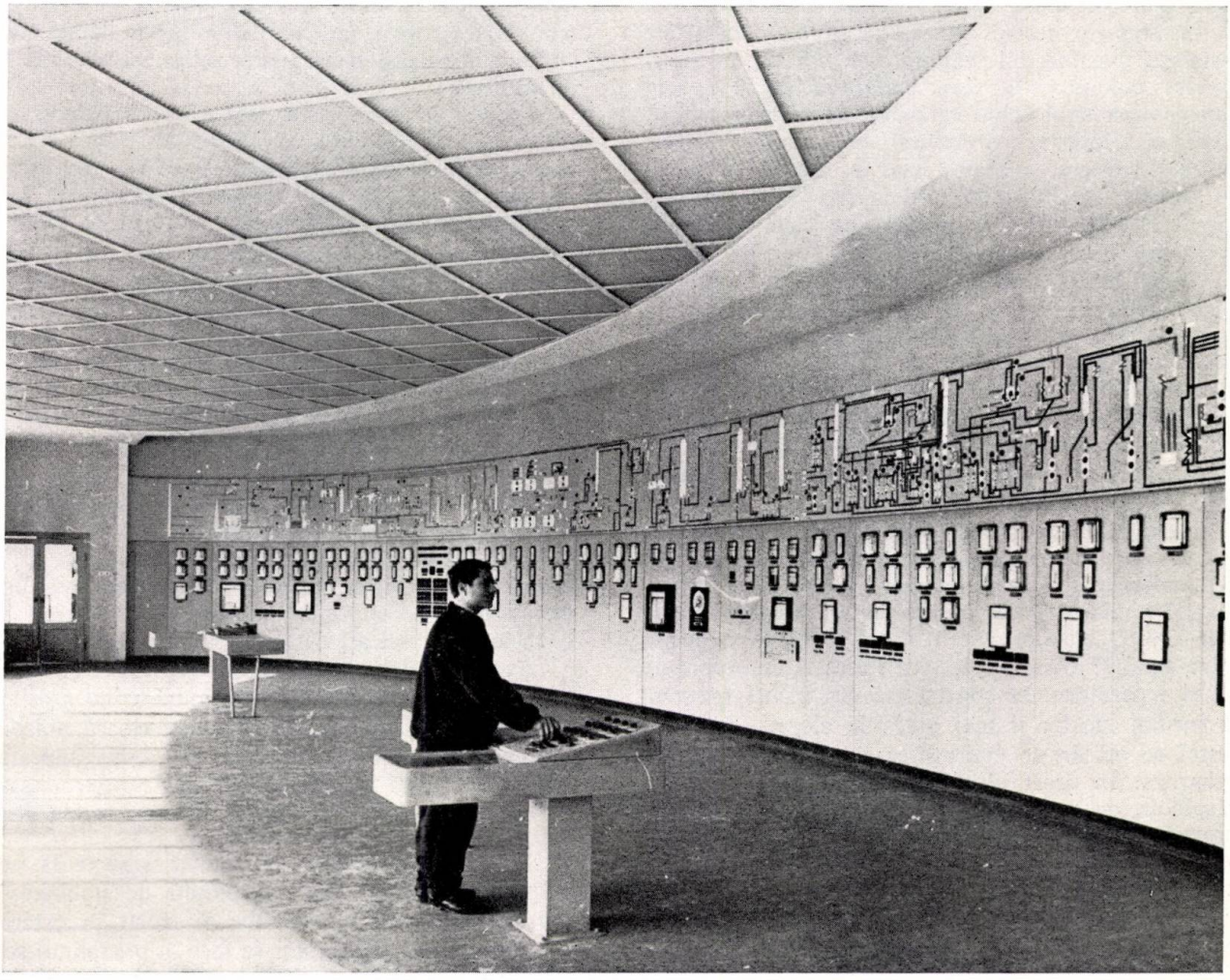
Deoarece etilena este produsul care se obţine în cantitatea cea mai mare în procesul de cracare a benzinei, se impune în primul rînd o valorificare a acesteia.

Ridicarea cifrei de carbon a gazelor de alimentare, efectuată concomitent cu răcirea cu benzină a gazelor cracate, nu poate fi considerată o soluţie optimă din punct de vedere tehnico-economic.

Bibliografie

1. Sachse, H. În: Chem.-Ing.-Techn., **26**, nr. 5, mai 1954, p. 245.
2. Bartholomé, E. În: Chem.-Ing.-Techn., **26**, nr. 5, mai 1954, p. 253.
3. Krekeler, A., Wirtz, R. şi Pechtold, N. În: Erdöl und Kohle, **12**, nr. 5, mai 1959, p. 353.
4. Akin, G. A., Reid, T. F. şi Schrader, R. I. În: Chem. Engng. Progr., **54**, nr. 1, ian. 1958, p. 41.
5. Braconier, F. În: Erdöl und Kohle, **13**, nr. 4, apr. 1960, p. 248.
6. Fauser, G. În: Chim. Ind. (Milano), nr. 2, febr. 1960, p. 151.
7. Schrader, R. I. În: Patent S.U.A. 2790838, 1957.
8. Tsutoumi, I. H. În: Petr. Ref., **37**, nr. 3, mart. 1958, p. 169.
9. Andrusov, L. În: Chem. Ind., **79**, nr. 4, apr. 1958, p. 432.
10. Gladisch, M. În: Chem. Ind., **88**, nr. 5, mai 1962, p. 471.
11. Sennewald, K. În: Chem.-Ing.-Techn., nr. 1, ian. 1963, p. 1.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul institutului CHIMIGAZ-Mediaş



Tablou de comandă al instalaţiei de stiren de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

I. T. Rodeanu

CERCETĂRI PRIVIND EVAPORAREA, CONCENTRAREA ȘI TOPIREA LEȘIILOR DE SODĂ CAUSTICĂ ÎN STRAT DE LICHID DESCENDENT*

Procedeele de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică au suferit puține îmbunătățiri în ultimii 20 de ani, în comparație cu procedeele de fabricare. În majoritatea instalațiilor, procesul are loc în evaporatoare tubulare și într-un număr mare de căldări, pînă la 15, încălzite cu flacără. Unanim, literatura de specialitate [1, 2, 3] atrage atenția asupra economicității scăzute a procedeului, și cercetările întreprinse în multe țări și în țara noastră de a înlocui acest procedeu cu un procedeu unitar, care să realizeze cele trei stadii ale procesului: evaporare, concentrare și topire într-o singură instalație, mai economic, sînt pe deplin justificate.

În ultimele decenii [4, 5, 6] au fost construite instalații constînd din evaporatoare sub vid, cu funcționare continuă, la care încălzirea are loc prin condensarea unui lichid cu punct de fierbere ridicat. Astfel se folosește dowthermul, un amestec eutectic de 26,5% difenil și 73,5% oxid de difenil, cu punct de fierbere 259°C, stabil pînă la 385°C, și punct de topire 12,3°C, avînd o presiune de vapori de 1 at la punctul de fierbere și 7 at la 370°C [7, 8].

După acest procedeu, hidroxidul de sodiu se evaporă într-un aparat vertical cu o cameră de încălzire tubulară, așezată sub separator, în care se introduc vapori de dowtherm (fig. 1).

Leșia de hidroxid de sodiu cu 50—70% NaOH se introduce printr-un preîncălzitor așezat la partea de jos a camerei de încălzire. Printr-o singură trecere prin aparat se concentrează pînă la un conținut de 99,5—99,9% NaOH.

Hidroxidul de sodiu deshidratat și separat la partea superioară ajunge printr-o închidere hidraulică, adecvată, într-un rezervor de colectare pentru NaOH anhidru. Procesul are loc la temperatura de 370—380°C, cu o productivitate a instalației cuprinsă între 60 și 75 t leșie/24 h. Atît aparatul de evaporare cît și separatorul se construiesc din nichel rezistent la mediul alcalin și mai puțin la cloranți, din care cauză se urmărește distrugerea acestora cu fier sau zaharoză. În acest ultim caz, care este și cel mai răspîndit, cu un consum de 3,6 kg/t NaOH, după prevederile literaturii de specialitate [3, 2], instalația asigură prelucrarea unei cantități de 17 000 t hidroxid de sodiu, după care se înlocuiește.

Datorită avantajelor pe care le are, procesul de evaporare în peliculă, evaporarea, concentrarea și topirea leșiilor de sodă caustică în peliculă continuă să facă obiectul și al altor cercetări și brevete recent publicate.

În toate aceste procedee, procesul se realizează parțial în evaporatoare tubulare cu vacuum și încălzite cu abur, evaporatoare cu film ascendent antrenat de bule de vapori prin tuburi lungi cu diametre mici și total prin topire sub vid în aparate cu circulație forțată [9, 10], sau prin scurgere pe pereții interiori ai unor condensatoare, construite în cazuri particulare din argint [11, 12] etc.

Toate aceste aparate reclamă construcții voluminoase, unele cu parte din elemente în mișcare și o tehnologie proprie, fapt care a limitat, în dauna eficacității tehnologice mari a procesului, răspîndirea lor în industrie.

Cercetările întreprinse, ale căror rezultate sînt prezentate în lucrarea de față, se referă la un procedeu de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent, folosind gazul metan drept agent de încălzire [13].

Experimentarea procedeului a avut loc în două instalații-pilot de mărimi diferite, constînd dintr-un aparat de evaporare, concentrare și topire, avînd forma unui trunchi de con, un rezervor de alimentare prevăzut cu indicator de nivel, rețele tehnologice, rotametru pentru măsurarea debitului, un condensator barometric urmat la partea inferioară de un separator și un vas de colectare a produsului finit (fig. 2).

Curgerea în pînză de lichid se realizează într-un regim turbulent prin deversare pe suprafața exterioară a elementului de evaporare, concentrare și topire, urmărindu-se în acest fel exploatarea unor debite mari pe suprafețe relativ mici, cu păstrarea coeficienților ridicați de transmitere a căldurii.

Aparatul de evaporare, concentrare și topire (fig. 3) constă dintr-un corp de fontă avînd grosimea peretelui de 30 mm și suprafața exterioară brăzdată cu canale orizontale, mărind favorabil suprafața pînzei de lichid cu elementul încălzit, terminat la partea inferioară cu un bazin cilindric pentru colectarea hidroxidului de sodiu topit.

În întregime, concentratorul se găsește la adăpostul unui clopot, cu posibilități de îmbinare la partea superioară a bazinului și izolat în exterior.

Alimentarea aparatului se face în preaplinul acestuia, de unde prin orificii simetric dispuse, a căror secțiune însumează secțiunea conductei principale, deversează.

* Lucrarea a fost executată în cadrul Uzinelor chimice-Turda.

Aparatul mai este prevăzut cu orificii de alimentare și de distribuire a leșiei, de scurgere a hidroxidului de sodiu topit, de eliminare a vaporilor rezultați și cu aparate de măsură și control.

Încălzirea se realizează în interior, cu gaze arse provenite din arderea gazului metan. Focarul construit din cărămidă refractară este așezat sub aparat și se continuă cu partea interioară a acestuia prevăzută cu elemente de umplutură aranjate în așa fel încît să asigure un tiraj corespunzător.

Rezultatele și parametrii tehnologici obținuți în exploatarea unui aparat de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică avînd suprafața utilă de 0,47 m² sînt date în tabela 1 și figura 4.

Din interpretarea datelor din tabela 1 și figura 4 rezultă o productivitate medie a aparatului de 33,4 kg NaOH/h.m² suprafață de evaporare, concentrare și topire, corespunzător unui debit de leșie de 105 kg/h, la o încărcare termică de 93 000 kcal/h.m² suprafață încălzită.

Folosirea umpluturii de cărămidă refractară de formă și dimensiuni diferite, așezarea neuniformă a materialului lîngă peretele aparatului, în comparație cu centrul acestuia, atrag după sine modificarea distribuției curentului de fluid, fapt care influențează în mare măsură transmiterea căldurii.

Acest aspect cît și influența naturii materialului de umplutură au constituit obiectul multor cercetări [14, 15, 16] care stabilesc un raport optim între diametrul particulelor umpluturii și diametrul tubului, $d_u/d = 0{,}15$. Pentru valori mari ale raportului d_u/d, influența naturii materialului, practic, s-a dovedit neglijabilă.

În scopul intensificării procesului de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent, în cercetările următoare s-a procedat la preîncălzirea leșiilor de alimentare și la intensificarea transferului de căldură spre stratul

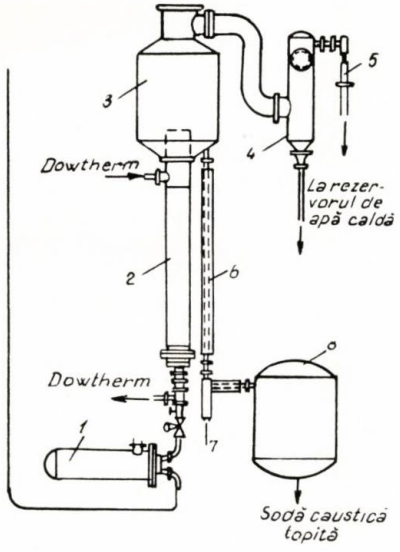


Fig. 1. Schema instalației pentru fabricarea hidroxidului de sodiu cu dowtherm:

1 — preîncălzitor; *2* — concentrator; *3* — separator; *4* — condensator barometric; *5* — ejector; *6* — coloană de scurgere; *7* — închidere hidraulică; *8* — rezervor de sodă caustică topită.

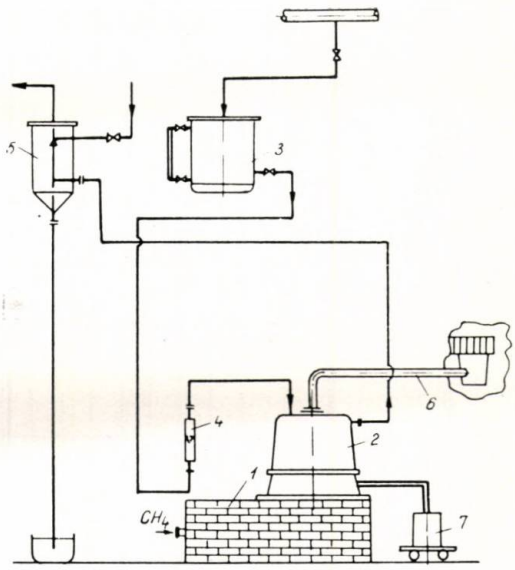


Fig. 2. Schema instalației de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent:

1 — focar pentru arderea gazului metan; *2* — aparat de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică; *3* — rezervor de alimentare cu leșie; *4* — rotametru pentru măsurarea debitului; *5* — condensator barometric; *6* — canal pentru evacuarea gazelor arse la coș; *7* — vas de colectare a produsului finit.

de lichid în fierbere, prin înlocuirea elementelor de umplutură cu o umplutură zidită monobloc.

Experimentările au fost întreprinse pe o instalație-pilot cu o suprafață utilă de 0,85 m², diametrul mediu de 0,412 m, prevăzută cu un preîncălzitor avînd forma de serpentină și montat la partea superioară a aparatului, pe traseul gazelor evacuate. În acest fel s-a obținut o creștere a temperaturii leșiilor de alimentare de la 22 la 138°C pe seama gazelor reziduale.

Umplutura monobloc (fig. 5) constă dintr-o construcție de cărămidă refractară prinsă cu mortar de șamot, avînd forma interioară a aparatului prevăzută cu canale, deschideri și fante dispuse simetric, care permit distribuirea cantitativă a curentului de

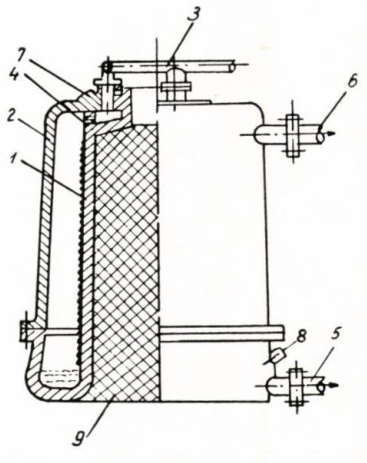


Fig. 3. Aparat pentru evaporarea, concentrarea și topirea leșiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent:

1 — trunchi de con cu bazin de colectare; *2* — manta de protecție și de vid; *3* — conductă de alimentare cu leșie; *4* — orificiu pentru deversare; *5* — ștuț pentru evacuarea topiturii; *6* — ștuț pentru scoaterea vaporilor formați; *7*, *8* — loc pentru montarea termoelementelor; *9* — umplutură de cărămidă refractară.

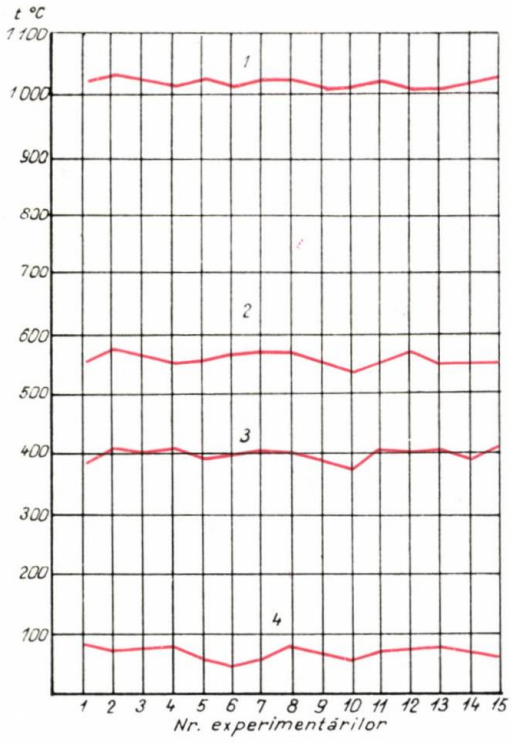


Fig. 4. Diagrama termică obținută în exploatarea aparatului avînd o suprafață utilă de 0,47 m²:

1 — temperatura gazelor la intrarea în aparat; *2* — temperatura gazelor la ieșirea din aparat; *3* — temperatura topiturii în bazin; *4* — temperatura leșiilor la alimentare.

gaze tangențial și dirijat perpendicular pe suprafața încălzită.

Rezultatele și parametrii tehnologici obținuți sînt arătate în tabela 2 și figura 6.

Din tabela 2 rezultă o productivitate medie a aparatului de 49,6 kg/h.m² suprafață de evaporare,

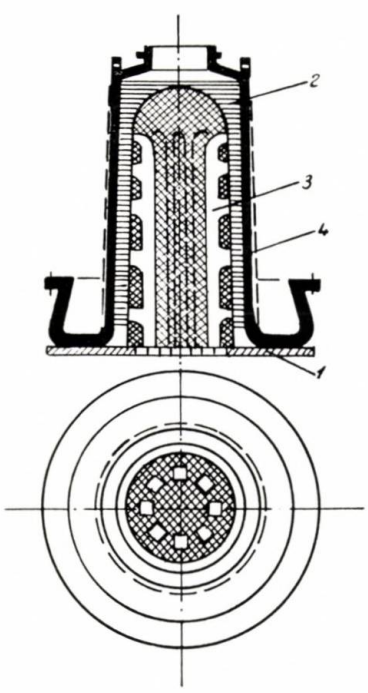


Fig. 5. Schema umpluturii zidite monobloc:

1 — grătar de susținere; *2* — deschidere; *3* — canal; *4* — fantă de ieșire.

concentrare și topire, la un debit de 121 kg leșie NaOH/h și o încărcare termică de 98 500 kcal/h.m² suprafață interioară încălzită.

Diagramele obținute în figura 6 verifică primele experimentări și lasă să se întrevadă dependența regimului tehnologic de regimul termic în care are loc procesul.

Folosirea umpluturii monobloc cu fante și deschideri de mărimi convenabile în locul elementelor de umplutură duce la obținerea unui regim termic intensiv, preferențial caracterizat printr-o bună distri-

Tabela 1

Nr. crt.	Vacuum, mm col. H_2O	Concentrația leșiei, g/l	Debitul leșiei, kg/h	NaOH topit, kg/h	Concentrația NaOH, %	Cons. CH_4, m³/h	Pierderi în apa de condens
1	49	450	41,0	13,50	99,1	6,35	urme
2	51	440	49,7	16,10	98,8	6,85	urme
3	50	455	49,3	16,37	98,7	6,75	urme
4	47	451	47,8	15,83	99,6	6,40	urme
5	47	440	45,7	14,80	99,4	6,80	urme
6	52	450	47,3	15,60	98,7	6,30	urme
7	51	440	48,3	15,65	98,9	6,90	urme
8	54	455	46,8	15,60	99,3	6,48	urme
9	56	430	48,7	15,45	99,1	6,39	urme
10	51	435	46,7	14,95	99,0	6,43	urme
11	47	450	46,7	15,40	98,8	6,80	urme
12	48	452	46,2	15,30	99,6	6,40	urme
13	45	450	49,1	16,20	99,2	6,50	urme
14	48	451	47,8	15,80	99,6	6,55	urme
15	47	455	49,0	16,30	99,5	7,02	urme
Valori medii	49	450	47,8	15,75	99,1	6,60	urme

buire, în parte perpendicular pe suprafața încălzită, și o viteză optimă a curentului de gaze în condițiile unui debit constant, ca urmare a micșorării secțiunii libere de trecere, în final la un aport de căldură suplimentar în zonele care necesită un consum termic mărit.

Conductivitatea termică variază simțitor cu temperatura, în medii neomogene sau anizotrope, și cu poziția. Urmărirea prin calcul a fenomenelor de conductivitate în condiții variabile de exploatare a instalației s-a dovedit a fi dificilă și nu poate fi făcută decît aproximativ.

Cantitatea de căldură Q cerută de dezvoltarea procesului însumează cinci termeni ai bilanțului termic, și anume: căldura folosită la încălzirea leșiei, $q_{inc.}$; căldura necesară procesului de evaporare $q_{ev.}$; căldura folosită pentru deshidratarea și topirea leșiilor concentrate $q_{desh.}$ și $q_{top.}$; căldura pierdută în mediul înconjurător q_p.

Analitic, cantitatea totală de căldură este dată de ecuația:

$$Q = Gc\,(t_{fierb.} - t_{in.}) + Wr + nC_{desh.} + nC_{top.} + S_{ext.}\,(t_{perete} - t_{aer}) \qquad (1)$$

în care:

G este cantitatea de leșie introdusă în aparat, kg/h;

c — căldura specifică a leșiei, kcal/kg. grad;

$t_{fierb.}$ — temperatura de fierbere a leșiei, la presiunea la care are loc procesul,°C;

$t_{in.}$ — temperatura inițială a leșiei,°C;

W — greutatea apei evaporate, kg/h;
r — căldura de vaporizare a apei la temperatura de fierbere a leşiei în aparat, kcal/kg;
n — numărul de moli de NaOH/h;
$C_{desh.}$ — căldura de deshidratare, kcal/mol;
$C_{top.}$ — căldura de topire, kcal/mol;
$\alpha = \alpha'_r + \alpha'_c$ — coeficientul parţial de transmitere a căldurii prin radiaţie şi prin convecţie, kcal/m².h.°C;
$S_{ext.}$ — suprafaţa exterioară a aparatului, m²;
t_{perete} — temperatura suprafeţei exterioare a izolaţiei, °C;
t_{aer} — temperatura aerului din secţie, °C.

Tabela 2

Nr. crt.	Vacuum, mm col. H_2O	Concentraţia leşiei, g/l	Debitul de leşie, kg/h	NaOH topit, kg/h	Concentraţia NaOH, %	Conc. CH_4, m³/h	Pierderi în apa de condens
1	10	500	109	39	99,45	12,2	urme
2	20	525	123	46	99,37	13,8	urme
3	15	500	117	42	99,78	13,4	urme
4	15	550	116	45	99,30	13,5	urme
5	17	545	119	42	98,80	13,4	urme
6	10	500	117	42	99,05	13,4	urme
7	5	490	116	41	99,71	13,5	urme
8	12	520	116	43	98,90	13,3	urme
9	10	510	115	42	99,18	13,4	urme
10	14	500	114	41	99,30	12,0	urme
Valori medii	13	513	116,2	42,1	99,28	13,1	urme

Din totalul de căldură cerut de proces, valoarea căldurii de evaporare reprezintă 81%, încălzirea leşiilor necesită 9,7%, celelalte faze, însumînd căldura de deshidratare, de topire şi căldura pierdută, reprezintă 9,3%. Aceste date stau la baza concepţiei de exploatare a instalaţiei de evaporare, concentrare şi topire a leşiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent şi permit intensificarea procesului pe seama încărcării termice a aparatului în raport cu consumul cerut, cu încălzirea leşiilor pe seama gazelor reziduale şi reducerea volumului utilajului, în comparaţie cu procesele în peliculă, la forma cea mai economică.

Prezenţa fantelor şi a spaţiului liber între umplutură şi suprafaţa încălzită obligă gazele de încălzire să străbată aparatul în direcţie verticală faţă de ax, asemănător unei conducte drepte, fără umplutură, condiţie în care aplicarea relaţiei generale cunoscute curgerii turbulente a gazelor reflectă fenomenul transmiterii căldurii printr-o formulă exponenţială:

$$Nu = C.\,Re^m.\,Pr^n \qquad (2)$$

în care:

C, m şi n sînt constante determinate experimental.

Definind invariantul Nusselt funcţie de Reynolds, în raport cu diametrul echivalent d_e al secţiunii transversale libere de trecere a gazelor de încălzire, se constată o creştere a coeficientului de

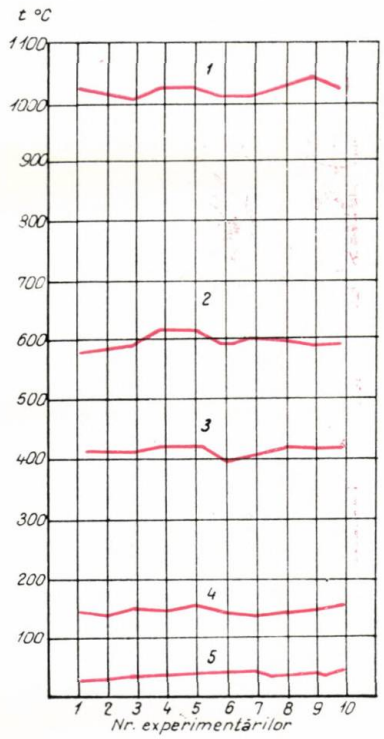


Fig. 6. Diagrama termică obţinută în exploatarea aparatului avînd o suprafaţă utilă de 0,85 m²:
1 — temperatura gazelor la intrarea în aparat; *2* — temperatura gazelor la ieşirea din aparat; *3* — temperatura topiturii în bazin; *4* — temperatura leşiilor la alimentare.

transfer de căldură de la gaze spre peretele încălzit în condiţiile unui regim intensiv (fig. 7).

Funcţia $Nu = f(Re_e)$ reprezentată grafic prezintă o curbă mai pronunţată pentru elementele de cărămidă refractară şi tinde către o linie dreaptă în cazul umpluturii monobloc.

Procesul de evaporare, concentrare şi topire a leşiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent se dovedeşte dependent de cantitatea de căldură

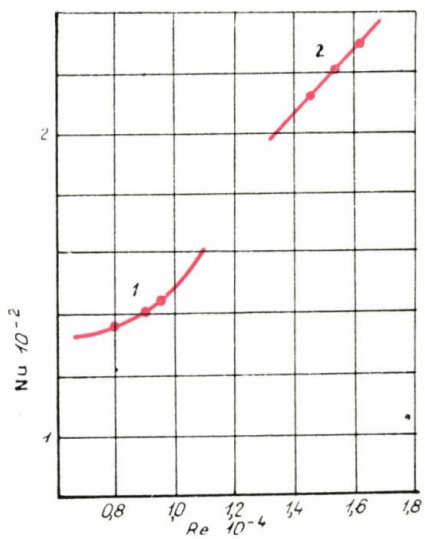


Fig. 7. Reprezentarea grafică a funcţiei $Nu = f(Re_e)$:
1 — umplutură constînd din elemente de cărămidă refractară; *2* — umplutură zidită, monobloc.

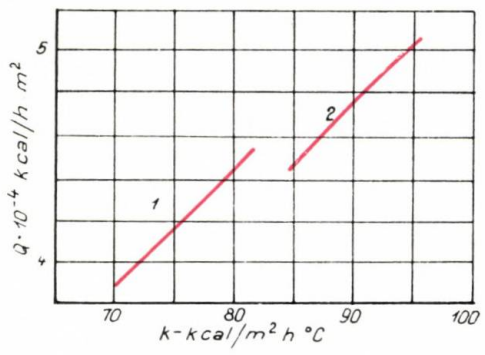


Fig. 8. Dependența coeficientului total de transmitere a căldurii K de încărcarea termică specifică a instalațiilor experimentale:
1 — instalația cu 0,47 m² suprafață utilă de evaporare, concentrare și topire;
2 — instalația cu 0,85 m² suprafață utilă de evaporare, concentrare și topire.

transmisă prin peretele aparatului, de caracteristicile suprafeței de încălzire, de capacitatea de udare, de tensiunea superficială, de viscozitate, în final de coeficientul total de transmitere a căldurii K.

Valoarea coeficientului total de transmitere a căldurii, funcție de încărcarea termică specifică a instalației, este arătată în figura 8.

Valoarea coeficientului total de transmitere a căldurii K crește cu creșterea încărcării termice specifice Q.

Conținutul în NaOH al leșiilor variază și, ca atare, transmiterea căldurii în stratul de leșie se realizează în condiții hidrodinamice diferite. Cu cît desfășurarea procesului are loc în condiții mai intensive, concentrația leșiei crește, și valoarea coeficientului parțial de transmitere a căldurii către stratul de leșie scade (fig. 9).

Această comportare se explică prin faptul că procesul de îndepărtare a apei din leșie, în fierbere, are loc concomitent cu creșterea concentrației hidroxidului de sodiu la limita dintre leșie și suprafața încălzită.

Gradul de turbulență al stratului de lichid scade descendent pe măsură ce numărul bulelor de vapori degajați devine din ce în ce mai redus. La un regim

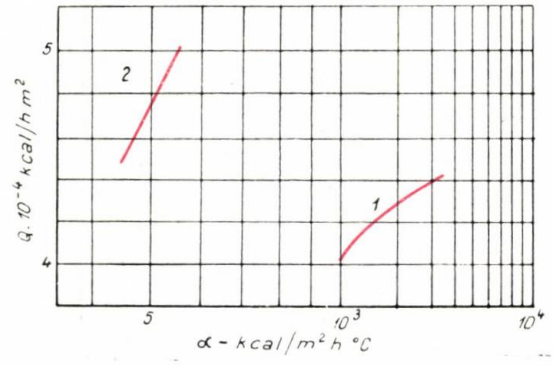


Fig. 9. Dependența coeficientului de transmitere a căldurii d de la perete la stratul de leșie de încărcarea termică specifică a instalației:
1 — în regim normal de exploatare; *2* — în regim intensiv.

constant de curgere al stratului de leșie, fiecărui proces parțial — evaporare, concentrare, topire — îi corespunde o anumită valoare a coeficientului α' de transmitere a căldurii.

Valoarea medie poate fi calculată aproximativ cu formula:

$$\alpha' = C \cdot Q^m \, G^n \qquad (3)$$

în care:

α' este coeficientul parțial de transmitere a căldurii de la perete către stratul de leșie, kcal/m².h.°C;
Q — încărcarea termică specifică a aparatului, kcal/h.m²;
G — debitul de leșie, kg/h;
C, m și n — constante.

Valoarea constantelor C, m și n rezultate din experimentările întreprinse este dată în tabela 3.

Tabela 3

Suprafața aparatului, m²	C	m	n
0,47	0,03	0,9	0,3
0,85	0,035	0,8	0,2

Concluzii

Cercetările întreprinse pun bazele unui procedeu și proces unitar de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent.

S-a determinat dependența regimului tehnologic de exploatare de regimul termic în care are loc procesul, în condițiile exploatării unui aparat tronconic prevăzut cu șicane orizontale, terminat la partea inferioară cu un bazin de colectare, avînd în exterior o manta, în cuprinsul căreia are loc procesul, și în interior elemente de umplutură constînd din cărămidă refractară de forme și dimensiuni diferite.

Au fost determinați factorii tehnologici principali care condiționează desfășurarea procesului unitar de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică în strat de lichid descendent, într-un regim intensiv de exploatare în condițiile preîncălzirii leșiilor și ale folosirii unei umpluturi zidite, monobloc.

Rezultatele obținute au dus la stabilirea ecuațiilor care sînt la baza transferului de căldură de la gazele arse la stratul de leșie în curgere descendentă pe suprafața aparatului de evaporare, concentrare și topire, ecuații care pun în lumină elementele de calcul cerute în proiectarea instalațiilor industriale.

Sub aspect economic influența scăderii coeficientului de transmitere a căldurii de la perete la stratul de leșie, în condițiile unui regim intensiv de exploatare, rămîne redusă față de volumul mic al utilajului

reclamat de desfășurarea procesului, în comparație cu procesul în peliculă. Domeniul optim în toate împrejurările continuă să fie un compromis între regimul intensiv adoptat (consumul de energie, mijloacele de reducere a acestuia etc.) și costul aparatului (valoarea de amortizare a instalației industriale). Estimativ procesul de evaporare, concentrare și topire în strat de lichid descedent a leșiilor de sodă caustică se dovedește mai avantajos decît procedeul în peliculă.

Bibliografie

1. Lupan, St. și Petcov, N. Tehnologia produselor clorosodice, București, Ed. tehnică, 1956, p. 182–183.
2. Petcov, N., Roman, V. și Bordeianu, D. Electroliza clorurii de sodiu, București, Ed. tehnică, 1959, p. 205.
3. Feinstein, S. Ia, Hein, P. G., Kruglîi, S. M. și Simon, A. G. În: Himiceskaia Promîșlennost, nr. 1, ian. 1958, p. 57–64.
4. Bagder, W. L., Monrad, C. C. și Diamond, H. W. În: Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., **24**, 1930, p. 56.
5. Bagder, W. L. și Pye, D. I. În: Chem. Eng. Progr., **46**, 1950, p. 486.
6. Bagder, W. L. și Standiford, F. C. În: Chem. Eng., **61**, 1954, p. 183.
7. Winnacker, K. și Küchler, E. Tehnologie chimică anorganică, I, București, Ed. tehnică, 1962, p. 428.
8. Bălănescu, Gr. Dicționar de chimie, București, Ed. tehnică, 1964.
9. Schneider, R. În: Chemie Ingenieur Technik, nr. 5, mai 1955, p. 257–261.
10. *** În: Chemie Ingenieur Technik, nr. 1, ian. 1955, p. 83.
11. *** În: Brevet japonez 2302, 1951.
12. *** În: Brevet japonez 1953; C. A. 1954, col. 2995.
13. Rodeanu, I. T. și Spoitu, C. Procedeu, aparat și instalație de evaporare, concentrare și topire a leșiilor de sodă caustică. Brevet R.P.R. 2168/41269, 1958.
14. Bratu, Em. Operații și utilaje în industria chimică, II, București, Ed. tehnică, 1961, p. 58.
15. *** În: Ind. Eng. Chem., **49**, nr. 5, mai 1957, p. 859–903.
16. Lancashire, R. B. ș.a. Heat transfer coefficients for a fullscale pebble-bed heater. În. Ind. Eng. Chem., **32**, nr. 5, mai 1960, p. 433–434.

Combinatul chimic — Victoria.
Clădirea administrativă și Căminul școlii tehnice și profesionale.

Cl. Matasă

O NOUĂ SURSĂ DE ANTISPUMANȚI*

Spumele au încetat demult să reprezinte numai o exemplificare a sistemelor disperse gaz-lichid sau gaz-solid. În prezent, industrii importante utilizează fenomenul de spumare pentru a produce materiale plastice cu proprietăți izolante, betoane cu caracteristici superioare, agenți pentru stingerea incendiilor etc.

Dacă în unele industrii spumarea este dorită și, ca atare, este provocată în mod intenționat (flotația minereurilor, separarea a diverse substanțe etc.), în multe altele aceasta intervine ca un fenomen nedorit, care atrage dificultăți în conducerea procesului tehnologic, fiind însoțită adeseori și de o importantă micșorare a productivității.

Factorii care determină spumarea

S-a constatat că, în majoritatea cazurilor, spumarea lichidelor are loc în urma unor mișcări puternice ale acestora (agitare, evacuare forțată etc.), degajărilor de vapori sau gaze (evaporare, fierbere, degazare etc.).

Deși toate lichidele pot produce bule, numai unele pot da o aglomerare stabilă a acestora, și anume spuma. Condiția ca acest sistem termodinamic instabil să poată persista este aceea ca lichidul spumat să se prezinte sub formă de soluție (este binecunoscut faptul că lichidele pure nu spumează). Nu orice soluție dă spume; o condiție esențială este aceea ca dizolvatul să se acumuleze în pereții bulelor pentru a le stabiliza, împiedicînd coalescența acestora.

Substanțele care îndeplinesc această cerință posedă o tendință accentuată de a se acumula la interfețe (agenți activi de suprafață) și sînt denumite spumanți.

Caracteristica principală a unei spume este, fără îndoială, stabilitatea ** sau persistența acesteia, care depinde de un număr mare de factori. Astfel, un agent activ de suprafață care acționează ca spumant, pe lîngă acțiunea sa de micșorare a tensiunii superficiale, trebuie să confere peliculelor elasticitate în condiții dinamice (în așa fel încît să tindă să restaureze filmul inițial atunci cînd se exercită asupra acestuia o tensiune), precum și o anumită plasticitate, ca urmare a unei dispuneri particulare a moleculelor spumante (aceasta este sursa spumelor lichide cu viață lungă) [1]. Determinări efectuate asupra stabilității spumei pe măsura varierii concentrației agentului activ de suprafață au arătat că de la o anumită valoare creșterea acestuia duce la micșorarea persistenței.

Stabilitatea unei spume depinde nu numai de agentul activ de suprafață, ci și de concentrația sa: dacă dizolvantul are viscozitate suficient de mare șocurile sînt mai ușor suportate, iar viteza de apropiere a bulelor este mult micșorată. Temperatura dizolvantului influențează în mod complex spuma: la ridicarea ei au loc o creștere a presiunii gazului inclus și o descreștere a viscozității, ceea ce duce, pe de o parte, la distrugerea spumei, iar pe de altă parte este însoțită de degajări de vapori care ridică concentrația de agent activ de suprafață în film, determinînd creșterea persistenței. Concentrația ionilor de hidrogen are, în general, un rol mic, fiind însă determinantă în cazul spumanților coloidali (în apropierea punctului izoelectric spumele acestora devin deosebit de stabile) [2].

Mecanismele prin care decurge distrugerea spumei

Deși spumele sînt deosebit de variate prin caracteristicile pe care le prezintă, în fond au o structură comună. După Manegold [3] spumele pot fi împărțite în spume sferice și spume poliedrice, după forma pe care o iau bulele. Aceste spume pot coexista (în mod necesar primul strat fiind cel sferic).

Spumele sferice conțin mult lichid interlamelar, au bule cu dimensiuni relativ mici și sînt deosebit de stabile. Prin scurgerea lichidelor din pereții bulelor (drenare), datorită gravității sau secțiunii capilare (efectul Plateau), are loc o coalescență a bulelor, care se apropie tot mai mult, se deformează și generează poliedri. În cazul unei dispersii regulate are loc formarea unor dodecaedri regulați, care, în absența altor acțiuni, rezistă la un drenaj deosebit de mare. Grosimea pereților poate atinge în astfel de cazuri 200 Å și este stabilizată de repulsia dintre straturile monomoleculare încărcate diferit. În cazurile în care lamela este subțiată în continuare forțele moleculare de atracție produc ruptura filmului [4].

Dacă elasticitatea peliculei spumei nu poate contracara diversele forțe care se exercită asupra sa, spuma poate fi ușor distrusă, stabilitatea ei fiind atacată.

Forțele care pot fi folosite pentru a distruge spuma pot fi împărțite în trei categorii:

— mecanice (distrugătoare de spumă), jeturi de lichide sau gaze, schimburi de presiune etc.;

— termice (jeturi de vapori sau gaze calde, radiații);

— chimice (acțiunea antispumanților).

În majoritatea cazurilor o bună combatere a spumei nu se realizează prin aplicarea unui singur gen de astfel de forțe.

Procedeele chimice sînt cele mai răspîndite, deoarece sînt rapide și comode. Dezavantajul principal constă în faptul că sînt relativ costisitoare și duc la o oarecare impurificare a produselor.

Distrugerea spumei prin antispumanți este bazată pe proprietatea acestora de a substitui agentul spumant aflat la suprafața lichidului. Noul film, compus de data aceasta din antispumant sau dintr-un amestec de spumant și antispumant, trebuie să prezinte o stabilitate cît mai mică pentru a se distruge spontan.

Pentru a putea dislocui spumantul, antispumantul trebuie să permită realizarea unor concentrații superficiale ridicate; pentru ca acest lucru să fie posibil chiar în condițiile utilizării unor cantități reduse, apare ca o primă condiție insolubilitatea antispumantului. Totodată, antispumantul trebuie să posede o capacitate remarcabilă de etalare pe suprafața lichi-

* Brevet R.P.R., 1963.

** În cazul în care spuma este nestabilă, bulele formate nu se acumulează, ci sînt distruse îndată, lăsînd să se scurgă gazul inclus; aceste spume poartă denumirea de spume tranzitorii.

dului. (Această mărime este proporţională cu diferenţa dintre tensiunea superficială a soluţiei spumante şi tensiunea superficială a antispumantului.) O altă condiţie este aceea ca antispumantul să prezinte o tensiune interfacială mică cu soluţia de spumant.

O dată etalat, antispumantul acţionează în două moduri [5]:

— modificînd stabilitatea şi elasticitatea filmului, micşorînd viteza de formare a filmului superficial;

— accelerînd drenarea lichidului interlamelar.

Substanţele care îndeplinesc aceste condiţii trebuie să aibă un caracter lipofil marcat, să conţină grupe hidrofile, dar să prezinte o tensioactivitate redusă.

Cercetările au stabilit că aceste condiţii sînt îndeplinite de acele substanţe care posedă o pondere redusă a caracterului hidrofil faţă de cel lipofil, şi anume corespunzînd unor valori sub 3 în sistemul HLB [6,7,8].

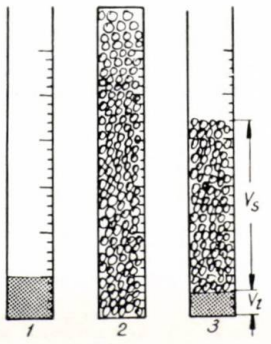


Fig. 1. Principiul metodei Manegold — Scholtan:
1 — cilindru conţinînd soluţie de spumant; *2* — formarea spumei în timpul agitării; *3* — evoluţia spumei în timp.

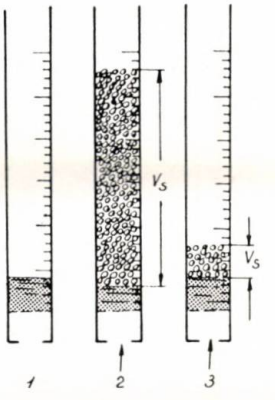


Fig. 2. Principiul metodei Morse-Moss:
1 — cilindru conţinînd soluţie de spumant; *2* — formarea spumei la insuflare de aer; *3* — efectul antispumantului.

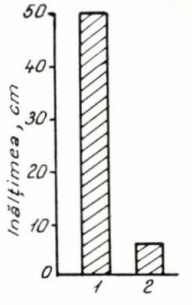


Fig. 3. Efectul antispumantului RAC asupra spumei produse într-o soluţie de alcool cetilic sulfatat 1% (prin metoda Morse-Moss):
1 — fără antispumant; *2* — după adăugare a 1:10 000 antispumant RAC.

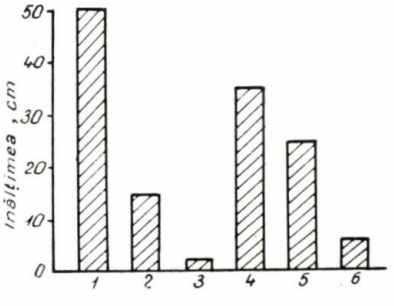


Fig. 4. Efectul antispumanţilor asupra spumei produse într-o soluţie de trepanin 4% (prin metoda Morse-Moss):
1 — fără antispumant; *2* — după adăugarea a 1:30 000 antispumant RAC (pH = 7,5); *3* — după adăugarea a 1:10 000 antispumant RAC (pH = 7,5); *4* — după adăugarea a 1:10 000 ceară de tubing; *5* — după adăugarea a 1:10 000 antispumant RAC (pH = 9); *6* — după adăugarea a 1:10 000 antispumant RAL (pH = 9).

Antispumanţii

Substanţele utilizate ca antispumanţi sînt derivaţii oxigenaţi ai hidrocarburilor cu număr mare de atomi de carbon (alcooli, acizi, esteri, eteri), compuşii organici conţinînd azot, sulf (amide, amine, acizi sulfonici, mercaptani) sau clor, siliciu, germaniu, titan etc.

În prezent antispumanţii de diferite tipuri se fabrică în mari cantităţi (în anul 1960 numai industria hîrtiei din S.U.A. a folosit 8 000 t antispumanţi [9]).

Compuşii oxigenaţi alifatici sînt categoria cea mai utilizată de antispumanţi, atît datorită lipsei lor de nocivitate cît şi faptului că sînt relativ uşor accesibili, provenind din grăsimile animale sau vegetale.

Aplicarea lor se face, în general, sub formă de soluţii în lichide organice nepolare, greu volatile, ca petrolul, white-spirtul etc. Caracteristicile acestor compuşi de origine animală sau vegetală sînt lipsa indivizilor cu număr impar de atomi de carbon sau cu lanţ ramificat, lipsa funcţiunilor legate de carbon secundar sau terţiar sau a funcţiunilor duble (oxiacizi, aldoalcooli etc.), precum şi greutatea moleculară relativ scăzută (pînă la C_{18} inclusiv).

Din lucrările [10,11] rezultă că derivaţi oxigenaţi cu număr de atomi de carbon superior celor aflaţi de obicei în produsele naturale pot fi utilizaţi atît ca agenţi care limitează evaporarea apei cît şi ca antispumanţi.

Astfel de substanţe se obţin în procesul de obţinere a acizilor graşi sintetici prin oxidarea hidrocarburilor parafinice superioare.

În acest proces, alături de acizi se mai obţin alcooli, eteri, esteri, aldehide, cetone, oxiacizi, lactone, estolide etc. caracterizaţi printr-un număr ridicat de atomi de carbon pari şi impari şi printr-o mare varietate de structuri, obţinîndu-se atît derivaţi secundari şi terţiari, cît şi lanţuri ramificate, ciclice etc.

Situîndu-se la valori ale HLB sub 3, posedînd structuri în bună parte ramificate (funcţiuni secundare şi terţiare şi funcţiuni duble — care duc la activitate de suprafaţă mică [12]), aceste substanţe s-au dovedit buni antispumanţi.

În fabricarea acizilor graşi sintetici se obţin mai multe fracţiuni care prezintă caracteristici satisfăcătoare din punctul de vedere al utilizării ca antispumanţi: nesaponificabilul II (conţinînd circa 30% alcooli graşi), reziduurile de la distilarea acizilor graşi, precum şi acizii graşi distilaţi, şi anume aceia avînd un număr de atomi de carbon de peste 10. Atît acizii cît şi alcoolii obţinuţi prin reducerea acestora sau derivaţii acestora prezintă caracteristici superioare ca antispumanţi, datorită greutăţii lor moleculare ridicate şi ramificării. După cum se ştie [8] aceste proprietăţi conferă o bună capacitate de udare (etalare) fără ca să atragă o spumare puternică sau o activitate de suprafaţă mare, proprietăţi caracteristice compuşilor corespunzători de provenienţă naturală.

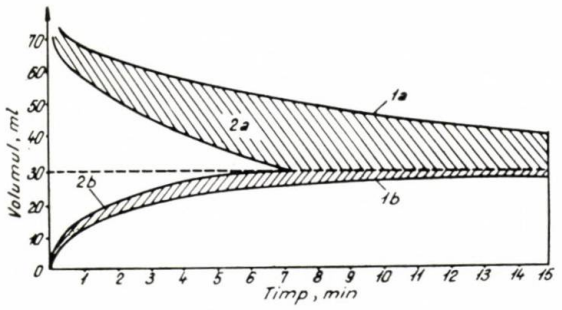


Fig. 5. Influenţa antispumanţilor asupra spumei formate într-o soluţie 4% de trepanin cu *p*H = 8 (prin metoda Manegold-Scholtan):
1a — evoluţia volumului total fără antispumant; *1b* — evoluţia volumului de lichid fără antispumant; *2a* — evoluţia volumului total cu antispumant RAL 1:10 000; *2b* — evoluţia volumului de lichid cu 1:10 000 antispumant RAL.

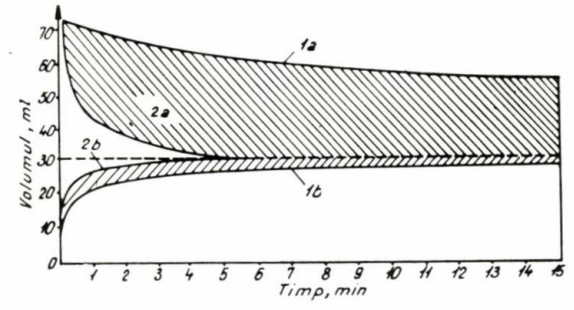


Fig. 6. Influenţa antispumanţilor asupra spumei formate într-o dispersie coloidală de clei animal 4% (prin metoda Manegold-Scholtan):
1a — evoluţia volumului total fără antispumant; *1b* — evoluţia volumului de lichid fără antispumant; *2a* — evoluţia volumului total cu antispumant RAC 1:10 000; *2b* — evoluţia volumului de lichid cu antispumant RAC 1:10 000.

În prezent circa 20 de întreprinderi din ţara noastră, din ramurile chimiei, celulozei şi hîrtiei, industriei alimentare, lemnului etc. aplică aceşti antispumanţi cu rezultate satisfăcătoare, înlocuind produsele costisitoare de import prin subproduse greu valorificabile.

Determinarea acţiunii antispumante

În marea majoritate a cazurilor întîlnite în tehnică, spumanţii aflaţi în diverse soluţii sînt în cantităţi mici şi nu prezintă acţiune de spumare puternică decît în cazul unor agitări sau barbotări intense. Ca urmare, metoda Ross-Milles [13] bazată pe căderea de la înălţime mare a unui volum de soluţie peste un volum din aceeaşi soluţie — adoptată în STAS-ul de determinare a puterii de spumare [14] — nu este suficient de sensibilă în acest caz.

Experimentări efectuate cu ajutorul mai multor metode au arătat că metodele propuse de Manegold şi Scholtan [3], Stiepel [15] şi de către Morse şi Moss, modificate de alţi autori [16], sînt satisfăcătoare.

Metoda Manegold-Scholtan constă din agitarea mecanică constantă într-un interval determinat a unui cilindru închis conţinînd spumantul, după care se urmăresc scăderea în timp a volumului spumei şi creşterea corespunzătoare a volumului de lichid (fig. 1).

În mod similar, metoda Stiepel foloseşte un balon de construcţie specială, prevăzut cu o biuretă gradată. Aceste metode, spre deosebire de cea propusă de Ross şi Milles, dau posibilitatea de a măsura afînarea şi drenajul spumei, ceea ce a determinat acceptarea lor de către Comitetul internaţional de detergenţi [17].

Metoda Morse-Moss are avantajul de a fi foarte aproape de condiţiile din practică. La baza unui cilindru gradat pătrunde printr-o frită în soluţia de spumant aer la o presiune reglabilă, funcţie de capacitatea de spumare a spumantului (fig. 2).

Determinarea acţiunii antispumanţilor se face în toate cazurile stabilind comportarea soluţiei spumante în absenţa şi apoi în prezenţa antispumantului.

În cele cîteva determinări care vor fi descrise în continuare s-au utilizat metodele Manegold — Scholtan şi Morse-Moss.

Comportarea antispumanţilor RAC şi RAL

Ca produse avînd atît calităţi satisfăcătoare de antispumanţi — conform concepţiei expuse — cît şi un preţ de cost scăzut, s-au ales reziduurile obţinute la distilarea atît a acizilor graşi sintetici (RAC) cît şi a alcoolilor graşi proveniţi din aceşti acizi (RAL).

Caracteristicile medii ale acestora sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE ANTISPUMANŢILOR RAC ŞI RAL

Produsul	Proveniența	Indice de aciditate, mg KOH/g	Indice saponificare, mg KOH/g	Indice de oxidril, mg KOH/g	Aspect
RAC	Fabrica SIN Bucureşti	75	100	—	brun-închis
RAL	Combinatul chimic-Borzeşti	2	10	100	alb-gălbui

Administrarea ca antispumant s-a făcut prin dizolvarea acestora la circa 60°C în petrol lampant, într-un raport reziduu-solvent 1:6 în volum.

Cantităţile necesare de antispumanţi au fost stabilite atît prin metode care urmăresc efectul lor asupra spumei, cît şi prin determinări conductometrice, care au avut drept scop stabilirea concentraţiei critice micelare *.

În cele ce urmează va fi prezentată acţiunea acestor antispumanţi asupra spumei produse de soluţii (alcool cetilic sulfatat, răşini fenolformaldehidice sulfonate în apă), dispersii coloidale (clei animal, colorant portocaliu de crom), emulsii (latex, policlorură de vinil-policlorură de viniliden). În toate cazurile mediul (substratul) a fost apa.

În figura 3 se poate urmări mărimea coloanei de spumă înainte şi după tratarea cu antispumant RAC obţinută la insuflarea unui curent de aer la presiunea de 25 mm col. Hg în aparatul Morse-Moss conţinînd o soluţie 1% alcool cetilic sulfatat.

În figura 4 se poate urmări comportarea unei soluţii de 4% răşină fenolformaldehidică sulfonată de tip trepanin [18] în aceeaşi probă, utilizînd atît antispumanţii RAC şi RAL cît şi ceara de tubing (utilizată curent în industria de extracţie a petrolului). După cum se poate vedea, eficacitatea antispumantului RAC este condiţionată de *p*H-ul soluţiei: în cazul în care mediul este alcalin acesta reacţionează dînd săpunuri mai puţin active.

În condiţii statice spuma produsă în prezenţa antispumantului RAL este mult mai puţin stabilă, aşa cum se poate urmări în figura 5. În această figură sînt prezentate scăderea volumului spumei şi creşterea volumului de lichid în timp, aşa cum rezultă în urma aplicării metodei Manegold-Scholtan.

* După atingerea acestei concentraţii (în general de circa 1/1 000 în greutate la soluţii molecular disperse) adăugarea suplimentară de antispumant este fără efect.

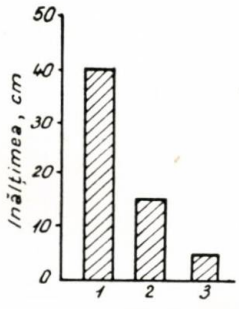


Fig. 7. Influența antispumanților asupra spumei formate într-o dispersie de colorant portocaliu de crom în apă (prin metoda Morse-Moss, la 40 mm col. Hg):

1 — fără antispumant; *2* — cu antispumant RAC 1:10 000; *3* — cu antispumant RAL 1:10 000.

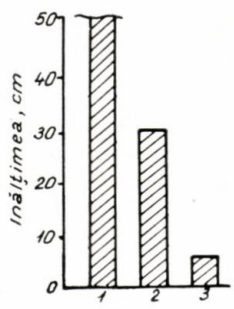


Fig. 8. Influența antispumanților asupra spumei formate într-un latex de policlorură de vinil — policlorură de viniliden:

1 — fără antispumant; *2* — cu petrol 1:2 500; *3* — cu antispumant RAL 1:10 000.

Efectuînd această determinare asupra unei dispersii coloide de clei în apă (concentrație 4%) s-a obținut diagrama din figura 6. Prezența antispumantului RAC atrage distrugerea spumei într-un timp de 15 ori mai mic decît în cazul în care nu ar fi fost adăugat.

Spuma colorantului azoic portocaliu de crom (care este dispersat în apă, așa cum se obține în urma sintezei sale din paranitroanilină) este inhibată satisfăcător de antispumantul RAL, așa cum se poate vedea din figura 7, care reprezintă rezultatele obținute cu aparatul Morse-Moss.

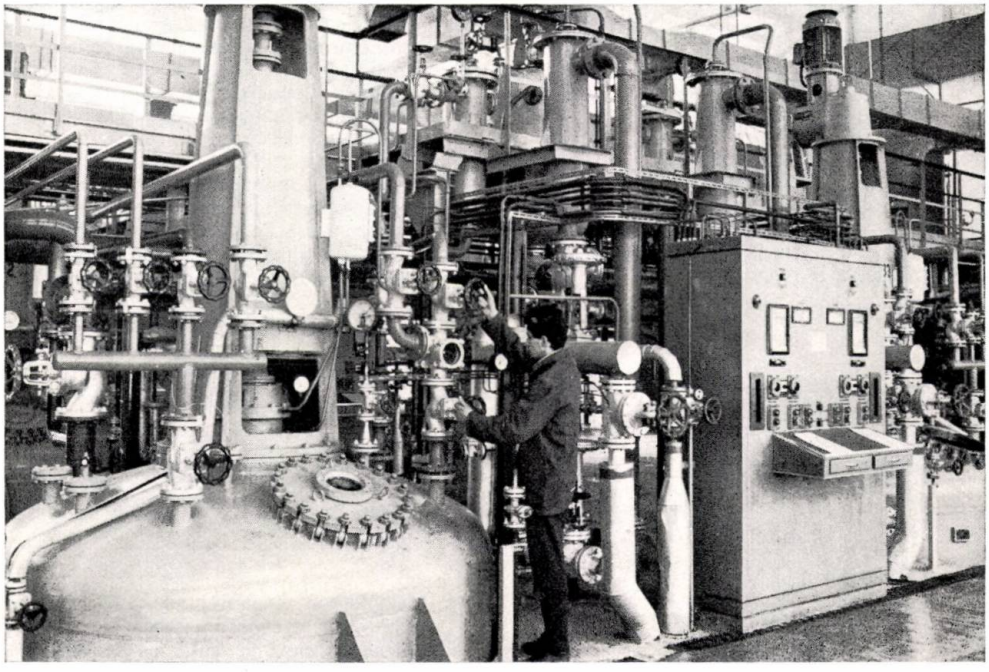
Întrebuințînd pentru verificarea acțiunii antispumantului o emulsie 50% în apă de policlorură de vinil — policlorură de viniliden aflate în raport 2:3, care se utilizează pentru diverse impregnări, s-a semnalat de asemenea cu folosirea aparatului menționat o acțiune satisfăcătoare a antispumantului RAL, așa cum reiese din figura 8.

Concluzii

Compușii oxigenați proveniți în urma oxidării hidrocarburilor superioare sau derivații acestora cu greutate moleculară ridicată constituie o bază importantă pentru obținerea unor agenți antispumanți ieftini și cu activitatea ridicată. Eficacitatea acestora a fost verificată industrial într-o serie de procese.

Bibliografie

1. Schwarz, E. G. și Reid, W. G. În: Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **56**, nr. 9, sept. 1964, p. 26.
2. Gaden, E. L. și Kevorkian, J. V. În: Chem. Eng., **63**, nr. 10, oct. 1956, p. 173.
3. Manegold, E. Schaum, Chemie und Technik Verlag-Gesellschaft, Heidelberg, 1952.
4. Davies, J. T. În: Report on the progress of applied chemistry, London, **XLV**, 1960, p. 588.
5. Ross, S. În: J. Phys. Chem., **54**, 1950, p. 429; **57**, 1953, p. 684.
6. Griffin, W. C. În: J. Soc. Cosmetic, nr. 1, ian. 1949, p. 311; nr. 5, mai 1954, p. 249; Davies, J. T. Congress of Surface Activity I, London, Butterworth's Sci. Publ., 1957, p. 427.
7. Ialina, I. Emulsiile. București, Editura tehnică, 1961.
8. Anastasiu, St. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață. București, Editura tehnică, 1959.
9. Poshmann, F. J. În: The III-rd Congress of Surface Activity, **IV**, London, Buttherworth's, 1960, p. 129.
10. Matasă, C. și Rădulescu, A. Certificat de autor D 45507, 1962.
11. Matasă, C. Certificat de autor D 46121, 1963.
12. Gupta, S. L. În: Kolloid Z. **190**, nr. 1, ian. 1963, p. 402.
13. Ross, J. și Milles, G. D. În: Oil & Soap, **18**, 1941, p. 99; J. Phys, Chem. 48, 1944, p. 280.
14. *** STAS 5774-58. Determinarea puterii de spumare și a caracteristicilor spumei.
15. Stiepel, C. Seifersieder Ztg., **41**, 1914, p. 347; Bikermann, J. J. «Foams», New York, Reinhold Publ. Co, 1953.
16. Lauwers, A. și Ruysen, R. The IIIrd Congress of Surface Activity **III**, London, Buttherworth's, 1960, p. 147; Petersen, K. În: Wochenblatt für Papierfabrikation nr. 11/12, noiemb.—dec. 1963, p. 571.
17. de Launoit, J. În: Rev. franc. des Corps Gras, **6**, nr. 8—9, aug.—sept. 1959, p. 474.
18. Domide, T. și Cosma, G. În: Rev. Chim., **16**, nr. 1, ian. 1965, p. 28.



Un aspect de la instalația de PVC-suspensie de la fabrica de PVC din cadrul Combinatului chimic — Borzești.

I. A. German şi N. Ciot

ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIE DE GAZE A DERIVAŢILOR CLORURAŢI AI METANULUI ŞI ETANULUI

În revistele de specialitate sînt publicate o serie de metode de analiză, prin cromatografie de gaze, a derivaţilor cloruraţi ai metanului şi etanului. Astfel au fost determinate volumele de eluţie pentru aceste componente [1, 2] şi a fost studiată o gamă întreagă de faze staţionare. S-au realizat separări bune pe următoarele faze staţionare: trifenilfosfat [3], trietanolamină [4], dibutilftalat [4, 5], dinonilftalat, glicerină, ulei de silicon [5], parafină [2], ulei de parafină [4,5], folosind ca suport kieselgur sau celit-545.

Prezenta lucrare se ocupă de analiza derivaţilor cloruraţi ai metanului şi etanului, insistînd asupra determinării compoziţiei a trei produşi tehnici: clorura de metilen, clorura de vinil şi tricoletilena.

S-au făcut încercări cu faze staţionare nepolare, moderat polare şi puternic polare, obţinîndu-se, în toate cazurile, separări bune. Luînd în consideraţie cei doi factori principali în separarea cromatografică a componentelor unei probe: tensiunea de vapori şi polaritatea lor (tabela 1), şi variind în funcţie de aceasta faza staţionară, pentru separarea optimă a unei anumite componente se obţin rezultate foarte bune.

Componentele unei probe sînt eluate pe o fază staţionară nepolară, în concordanţă cu punctele respective de fierbere. Pe faze polare intervine dipolmomentul componentelor, acesta determinînd, în unele cazuri, schimbarea ordinii de eluţie.

Pentru caracterizarea ordinii de eluţie s-a folosit timpul de eluţie relativ, calculat după formula:

$$T_r = \frac{T_i - T_a}{T_e - T_a} \cdot 100$$

în care:

T_r este timpul relativ de eluţie a componentei i;
T_i — timpul maxim de eluţie a componentei i;
T_a — timpul maxim de eluţie a aerului;
T_e — timpul maxim de eluţie a componentei de referinţă.

Aparatura. Încercările s-au făcut pe un aparat de construcţie proprie cu catorametru şi regim termostatat de lucru.

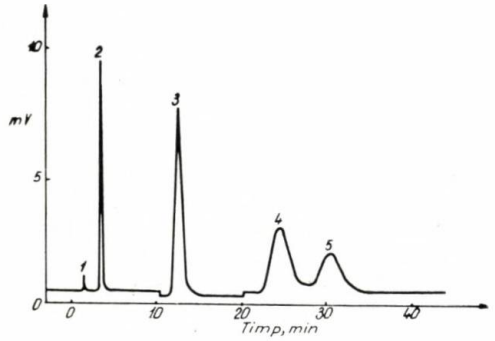


Fig. 1. Cromatograma clorurii de metilen tehnice:
1 — azot şi metan; *2* — clorură de metil; *3* — clorură de metilen; *4* — cloroform; *5* — tetraclorură de carbon.

Tabela 1

Componentă	Punct de fierbere, °C	Dipolmoment (vapori), *D*
CH_4	— 161,5	0
CH_3Cl	— 24,22	1,87
CH_2Cl_2	40,1	1,54
$CHCl_3$	61,26	1,02
CCl_4	76,8	0
CH_2Cl-CH_3	12,2	1,98
$CHCl_2-CH_3$	57,3	2,06
CH_2Cl-CH_2Cl	83,5	1,19
CCl_3-CH_3	74,1	1,79
$CHCl_2-CH_2Cl$	113,5	1,25
CCl_3-CH_2Cl	130,5	—
$CHCl_2-CHCl_2$	146,3	1,36
CCl_3-CHCl_2	162,0	0,92
CCl_3-CCl_3	187,0 (topeşte şi se sublimează)	—
$CHCl=CH_2$	— 13,9	1,44
$CCl_2=CH_2$	37,0	1,40
$CHCl=CHCl-$*trans*	48,4	0,0
$CHCl=CHCl-$ *cis*	60,14	1,89
$CCl_2=CHCl$	87,0	0,94
$CCl_2=CCl_2$	121,0	0,0
$CH\equiv CH$	— 83,6 (sublimează)	0,0

Analiza clorurii de metilen tehnice

Clorura de metilen tehnică conţine ca produs de bază clorură de metilen şi, în concentraţie mică, azot, metan, clorură de metil, cloroform şi tetraclorură de carbon. Separarea componentelor acestui amestec se face în condiţii optime, lucrînd cu următorii parametri:

— coloana cu lungimea: 3 m şi diametrul: 5,5 mm, confecţionată din tub de cupru;

— umplutura coloanei: silicagel «Dudeşti» de granulaţie 0,2—0,4 mm, impregnat cu 25% greutate ulei de parafină. Silicagelul se dezactivează în prealabil prin calcinare;

— temperatura de lucru a fost 90°C, debitul de hidrogen — 60 cm^3/min, presiunea de intrare — 0,8 kgf/cm^2.

În tabela 2 este dat timpul relativ de eluţie al componentelor.

Tabela 2

Componentă	Timp relativ de eluţie
Clorură de metil	18,9
Clorură de metilen	100,0
Cloroform	208,0
Tetraclorură de carbon	262,0

Metanul este eluat împreună cu azotul.

După cum se vede din tabela 2, timpii de eluţie sînt în directă dependenţă de tensiunea de vapori a componentelor, deoarece uleiul de parafină este o fază staţionară nepolară.

În figura 1 este redată cromatograma clorurii de metilen tehnice.

În această cromatogramă clorura de metilen a fost înregistrată pe sensibilitatea 1/50, restul cromatogramei fiind înregistrat pe sensibilitatea 1/1.

În cazul cînd se pune problema separării unui amestec de produşi cloruraţi ai metanului, care conţine cloroform şi

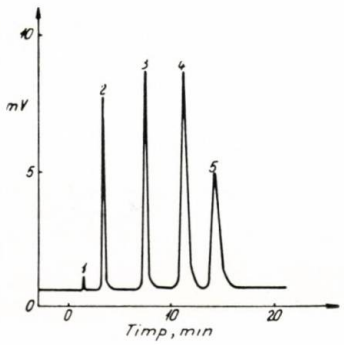


Fig. 2. Cromatograma unui amestec sintetic format din:
1 — aer şi metan; *2* — clorură de metil; *3* — clorură de metilen; *4* — tetraclorură de carbon; *5* — cloroform.

tetraclorură de carbon în proporţie mare, se obţin rezultate bune (o separare mai netă cloroform — tetraclorură de carbon), folosind următoarele condiţii:

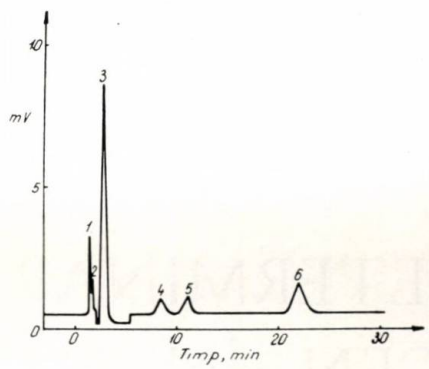


Fig. 3. Cromatograma clorurii de vinil tehnice:
1 — azot; *2* — acetilenă; *3* — clorură de vinil; *4* — 1,2-dicloretilenă-*trans*; *5* — 1,2-dicloretilenă-*cis*; *6* — 1,1-şi 1,2-dicloretan.

— coloana cu lungimea de 3,6 m şi diametrul de 5,5 mm, din cupru;

— umplutura coloanei: celit-545 de granulaţie 0,1—0,2 mm impregnat cu 25% greutate tricrezilfosfat;

Tabela 3

Componentă	Timp relativ de eluţie
Clorură de metil	30,0
Clorură de metilen	100,0
Tetraclorură de carbon	162,7
Cloroform	215,0

— temperatura de lucru a fost de 90°C, debitul de hidrogen — 40 cm³/min, presiunea de intrare — 0,62 kgf/cm².

În tabela 3 este dat timpul relativ de eluţie al componentelor în aceste condiţii.

Metanul nu se separă nici în acest caz de aer (azot).

După cum se observă din tabela 3, prin utilizarea unei faze staţionare polare (tricrezilfosfat), eluarea cloroformului se face în urma tetraclorurii de carbon, fapt care se datoreşte polarităţii diferite a celor două componente.

În figura 2 este redată diagrama unui amestec sintetic de aer, metan, clorură de metil, clorură de metilen, cloroform şi tetraclorură de carbon.

Analiza clorurii de vinil tehnice

Clorura de vinil tehnică conţine ca substanţă de bază clorură de vinil şi, în concentraţii mici, azot, acetilenă, acetaldehidă *trans*-dicloretilenă, *cis*-dicloretilenă şi dicloretan. Acest amestec se separă în condiţii bune utilizînd următorii parametri:

— coloana cu lungimea de 3,6 m şi diametrul de 5,5 mm;

— umplutura coloanei: celit-545 de granulaţie 0,1—0,2 mm, impregnat cu tricrezilfosfat în proporţie de 25% greutate;

— temperatura de lucru a fost de 90°C; debitul de hidrogen — 40 cm³/min; presiunea de intrare — 0,62 kgf/cm².

În tabela 4 se dă timpul relativ de eluţie al diferitelor componente ale probei tehnice.

Tabela 4

Componentă	Timp relativ de eluţie
Acetilenă	30,6
Clorură de vinil	100,0
Aldehidă acetică	192,5
1,2-Dicloretilenă-*trans*	523,0
1,2-Dicloretilenă-*cis*	718,0
1,1-şi 1,2-Dicloretan	1 536,0

Aldehida acetică se găseşte, de obicei, în concentraţii mai mici decît limita de sensibilitate a aparatului (0,02%).

În figura 3 este redată cromatograma clorurii de vinil tehnice.

În această cromatogramă, clorura de vinil a fost înregistrată pe sensibilitatea 1/50, restul cromatogramei fiind înregistrat pe sensibilitatea 1/1.

Analiza tricloretilenei tehnice

Analiza cromatografică a tetracloretanului tehnic (materie primă pentru obţinerea tricloretilenei) şi a tricloretilenei tehnice decurge în aceleaşi condiţii, şi anume:

— coloana cromatografică cu lungimea de 4 m şi diametrul de 5,5 mm, din tub de cupru;

— umplutura coloanei: celit-545 de granulaţie 0,1—0,2 mm, impregnat cu unsoare de siliconi în proporţie de 25% greutate;

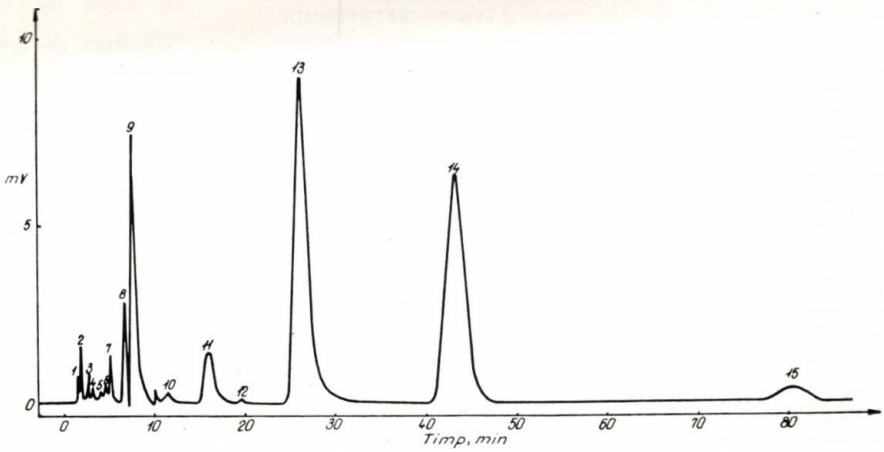


Fig. 4. Cromatograma tricloretilenei tehnice:
1 — aer; *2* — acetilenă; *3* — clorură de vinil; *4* — cloretan; *5* — 1,1-dicloretilenă; *6* — 1,2-dicloretilenă-*trans*; *7* — 1,2-dicloretilenă-*cis*; *8* — tetraclorură de carbon; *9* — tricloretilenă; *10* — 1,1,2-tricloretan; *11* — tetracloretilenă; *12* — 1,1,1,2-tetracloretan; *13* — 1,1,2,2-tetracloretan; *14* — pentacloretan; *15* — hexacloretan.

— temperatura de lucru a fost de 98°C; debitul de hidrogen — 45 cm³/min, presiunea de intrare — 0,6 kgf/cm².

În aceste condiţii timpii relativi de eluţie sînt cei arătaţi în tabela 5.

Tabela 5

Componentă	Timp relativ de eluţie
Acetilenă	6,8
Clorură de vinil	18,6
Cloretan	27,1
1,1-Dicloretilenă	40,7
1,2-Dicloretilenă-*trans*	49,2
1,2-Dicloretilenă-*cis*	59,3
Tetraclorură de carbon	88,2
Tricloretilenă	100,0
1,1,2-Tricloretan	171,0
Tetracloretilenă	249,0
1,1,1,2-Tetracloretan	312,0
1,1,2,2-Tetracloretan	422,0
Pentacloretan	718,0
Hexacloretan	1 345,0

Separarea acestui amestec se face în mod satisfăcător şi pe faze staţionare polare (de exemplu: tricrezilfosfat), însă în acest caz durata unei analize devine prea mare (peste două ore), astfel încît o fază staţionară cu polaritate moderată este mai indicată, lucru îndeplinit cu succes de unsoarea de siliconi.

Figura 4 reproduce cromatograma unei tricloretilene tehnice.

În această cromatogramă, tricloretilena a fost înregistrată pe sensibilitatea 1/20, restul cromatogramei fiind înregistrat pe sensibilitatea 1/1.

Determinările cantitative

În toate cazurile descrise s-a dovedit că între suprafeţele mărginite de maximele cromatogramei şi concentraţiile reale ale componentelor nu este o absolută corespondenţă.

A fost necesar să se calculeze factori de corecţie (pe baza unor amestecuri-etalon cu concentraţii cunoscute), factori cu care se multiplică suprafeţele respective. Rezultatele astfel obţinute sînt bune, erorile inerente fiind în limitele admise.

Factorii de corecţie sînt funcţie de aparatura utilizată, ei trebuind să fie calculaţi pentru fiecare aparat.

Bibliografie

1. Harrison, G. F. În: I. Symposium on V.P.C., London, D. H Desty, Butterworth's Sci. Pub., 1956.
2. Waren, G. W., Priestley, L. J., Haskin, J. F. şi Yarborough, V. A. În: Anal. Chem., **31**, 1959, p. 1 013—1 016.
3. Singliar, M., Bobâk, A. şi Brida, J. În: Chem. Zvesti, **14**, 1960, p. 209.
4. Barefood, R. R. şi Currah, J. E. În: Chem. Can., **7**, nr. 11, noiemb. 1955, p. 45—52.
5. Pollard, H. În: Anal. Chem. Acta, **16**, 1957, p. 135—143.

P. Gh. Zugrăvescu

METODĂ ELECTROCHIMICĂ PENTRU DETERMINAREA URMELOR DE HIDROGEN ÎN GAZE

În chimia organică există numeroase reacţii (de sinteză, polimerizare) care, datorită prezenţei hidrogenului ca impuritate a reactanţilor, nu se desfăşoară în condiţiile dorite, randamentul lor putînd fi redus considerabil din această cauză. Metoda analitică de control se impune şi în acest caz ca singurul mijloc obiectiv de stabilire a celor mai potrivite şi eficiente măsuri de purificare.

Metodele existente pentru determinarea hidrogenului în amestecul de gaze se pot grupa în două mari categorii:

I. Metode aplicabile pentru concentraţii mari (> 0,5%), ca de exemplu metoda lui Berg modificată [13], metoda conductometrică pentru amestecuri binare şi ternare [6], aparat Orsat [3] ş.a.

II. Metode aplicabile pentru concentraţii mici (<0,1%), dar care prezintă dezavantajul utilizării unei aparaturi complicate, ca de exemplu metoda radioactivă pentru probe de hidrocarbură [4], metoda bazată pe difuzia selectivă în paladiu a hidrogenului din amestec de gaze [14], metoda cromatografică [7] utilizînd site moleculare de 5Å pentru concentraţii de $20-250 \cdot 10^{-4}$ % ş.a. Faţă de toate aceste metode, metoda electrochimică pentru determinarea urmelor de hidrogen în amestec de hidrocarburi gazoase prezintă avantajul simplităţii atît din punctul de vedere al aparaturii cît şi al modului de lucru.

Principiul metodei constă în oxidarea hidrogenului molecular adsorbit pe anodul de platină platinată al pilei electrochimice:

$$(+)\ \text{Pt.pt}\ (H_2)/Hg_2Cl_2,\ \underset{\text{soluţie,}}{KCl},\ HCl/Hg_2Cl_2/Hg\ (-)$$

după reacţiile:

la anod: $H_2 - 2e \longrightarrow 2H^+$;

la catod: $Hg_2Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$

Diferenţa de potenţial creată între cei doi electrozi dă naştere unui curent electric de ordinul milimicroamperilor, proporţional cu concentrarea hidrogenului din amestecul de gaze.

Întreaga instalaţie se confecţionează din sticlă, în care celula cu electrozi şi electrolizorul pentru generarea electrochimică a hidrogenului constituie părţile cele mai importante (fig. 1 şi 2).

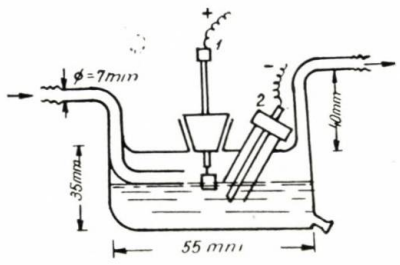


Fig. 1. Celula cu electrozi:
1 — electrod de platină; *2* — electrod de calomel.

Electrodul de calomel este scufundat în soluţie, iar electrodul de platină platinată *1* este scufundat parţial în electrolit, astfel încît să fie în contact şi cu curentul de gaze. Preferabil ca suprafaţa electrodului să fie cît mai mare, pentru a se adsorbi şi oxida cît mai multe molecule de hidrogen.

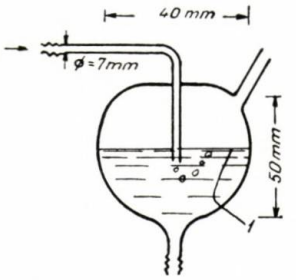


Fig. 2. Electrolizor:
1 — fir de platină, diametrul = 1 mm.

Instalaţia se montează conform schemei de principiu (fig. 3) Electrozii se leagă la un instrument de măsură (înregistrator, galvanometru) cu sensibilitate de ordinul a 10^{-9} A/mm. Pentru generarea hidrogenului în electrolizor, este necesar un curent continuu stabilizat de maximum 2 mA.

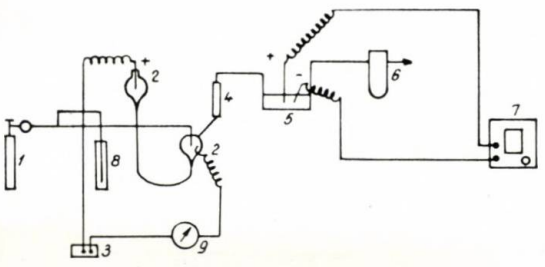


Fig. 3. Schema de principiu:
1 — butelie cu gaz; *2* — electrolizor; *3* — sursă de curent continuu de 10—15 V; *4* — separator de picături; *5* — celule cu electrozi; *6* — flowmetru; *7* — înregistrator galvanometru (10^{-9} A/mm); *8* — vas de siguranţă; *9* — miliampermetru (scala 0—3).

Reactivi. Soluţia din celula cu electrozi este o soluţie apoasă de Hg_2Cl_2, 3—4% KCl sau NaCl şi 2—3 picături de HCl concentrat ca electroliţi de conductibilitate. Electrolitul trebuie să fie acid, pentru a nu exista în sistem ioni hidroxili.

Soluţia din electrolizor este o soluţie apoasă de KOH 15—20%.

Modul de lucru

A. Etalonarea aparatului. Se face legătura aparatului cu o butelie de azot, argon sau heliu şi se purjează instalaţia pînă la stabilizarea indicatorului galvanometrului. În acest moment se începe generarea hidrogenului în electrolizor, prin trecerea unui curent continuu stabilizat *I* de ~ 1 mA. Hidrogenul rezultat din electroliză este transportat de gazul purtător în celulă, cu debit constant, stabilit între 50 şi 100 ml/min, unde dă naştere unui curent *i* ce se măsoară în galvanometru, curent ce este proporţional cu concentraţia de hidrogen de pînă la 1 000 p.p.m. La concentraţii mai mari, dependenţa dintre curentul galvanic şi concentraţia de hidrogen nu mai este liniară. Randamentul de oxidare a hidrogenului de către pilă este dat de relaţia:

$$\eta = \frac{i}{I} \qquad (1)$$

care reprezintă «randamentul galvanic» al pilei [8, 9, 10], iar sensibilitatea pilei este exprimată prin relaţia:

$$S = \frac{i}{c}\ \mu A/p.p.m. \qquad (2)$$

şi reprezintă intensitatea curentului produs de pilă pentru 1 p.p.m. H_2.

Ţinînd seama de legea lui Faraday, intensitatea *I* a curentului care generează electrolitic cantitatea echivalentă de hidrogen, se poate scrie sub forma:

$$I = K.c.q. \qquad (3)$$

în care:

K este coeficientul care exprimă dependenţa sensibilităţii de temperatură şi presiune (tabela 1);
q — debitul gazului purtător la temperatura de 0°C şi presiunea de 760 mm col. Hg;
c — concentraţia hidrogenului.

Tabela 1

T, °C	0	15	20	25	30
*K*μA. min	0,1435	0,1360	0,1337	0,1314	0,1292

Înlocuind în relaţia (3) valoarea lui *c* din ecuaţia (2) şi ţinînd seama de expresia (1), se obţine relaţia:

$$S = K.\eta.q\ \mu A/l\ \text{p.p.m. } H_2$$

Concentraţia hidrogenului se calculează după formula:

$$c = \frac{i}{S}\ \text{p.p.m. } H_2 \text{ (în volume)} \qquad (4)$$

Etalonarea aparatului trebuie făcută în fiecare zi înainte de începerea determinărilor.

B. Determinarea urmelor de hidrogen. După stabilirea sensibilităţii celulei, în locul gazului purtător (azot, heliu, argon) se face legătura cu sursa gazului de analizat, care este trecut prin aparat cu acelaşi debit cu care s-a făcut etalonarea (50—100 ml/min). Se observă deviaţia indicatorului galvanometrului faţă de poziţia zero, deviaţie proporţională cu concentraţia în hidrogen a gazului de analizat, pînă la 1 000 p.p.m. Pentru concentraţii mai mari de 0,1% este necesară diluţia.

Platinarea corectă [12] şi păstrarea electrozilor după regulile binecunoscute [1,2], cînd nu sînt folosiţi, au o importanţă deosebită pentru menţinerea sensibilităţii ridicate a aparatului. Înregistrarea curentului în galvanometru la trecerea hidrogenului prin celulă nu este instantanee, datorită unei inerţii de cîteva minute a electrozilor. În acest timp indicatorul galvanometrului deviază încet pînă ce atinge o valoare constantă, corespunzătoare concentraţiei de hidrogen. Prezenţa oxigenului şi a altor agenţi de oxidare a hidrogenului dă naştere unui curent de sens opus, care împiedică determinarea. Acest neajuns poate fi înlăturat utilizînd tuburi de purificare adecvate [11].

Sensibilitatea metodei este de ~ 5 p.p.m. în domeniul de concentraţie 0—0,1%.

Bibliografie

1. Bates, E. Electrometric *p*H — Determinations, New York, John Willey, 1954.
2. Bănăţeanu, I., Căluşaru, A. şi Slabu, Z. Metode fizico-chimice de analize, Bucureşti, Editura tehnică, 1961.
3. Bracht, G. În: Brennstoff Chem., **42**, 1961, p. 123—129; C.A., **55**, 1961, 20 391*i*.
4. *** În :Brevet U.S. 2977474, 1958.
5. *** În: Brevet U.S. 3003932, 1956.
6. Guérin, H. Traité de manipulation et d'analyse des gaz, Paris, Masson et Cie, 1957.
7. Hancart, J. şi Marot, J. În: Revue de Métallurgie, nr. 10, oct. 1960, p. 911—917.
8. Hersch, P. În: Dechema Monographien, **27**, 1956, p. 328.
9. Hersch, P. În: Chimie Analyt., **41**, 1959, p. 189.
10. Hersch, P. În: Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1 030.
11. Pete, O., Zugrăvescu, P., Popovici, A. şi Săndulescu, D. În: Comunicările Institutului de cercetări chimice, **III**, Bucureşti, 1964.
12. Sand, S. J. H. Electrochemistry and Electrochemical Analysis, **III**, London, 1941.

Laboratorul de analize fizico-chimice ICECHIM

Gr. Coşoveanu

DOZAREA CAPROLACTAMEI DIN RELON

Una dintre probele obligatorii la analizarea relonului este şi determinarea conţinutului de monomer. Cunoaşterea acestui conţinut este importantă pentru prelucrarea materialului, întrucît viscozitatea masei topite depinde atît de masa moleculară a polimerului, cît şi de conţinutul de monomer, care nu trebuie să depăşească 1%.

Metoda utilizată curent în laborator pentru determinarea monomerului este cea refractometrică [1]. Analiza se efectuează conform normei interne, cu refractometrul cu imersie, după o extracţie a relonului de 8 ore.

Această metodă, prevăzută şi de STAS 6128-60, prezintă inconvenientul unei lipse de precizie în determinare. Această lipsă provine, pe de o parte, din faptul că la determinare trebuie respectată cu mare rigurozitate temperatura de 20°C, iar pe de altă parte din greutatea aprecierii citirilor pe scara refractometrului.

Conform normei interne, cantitatea de monomer variază în zecimi de procente (în jurul a 0,5%). Pentru aprecierea acestor fracţiuni de procent nu sînt suficiente nici gradaţiile vernierului aparatului. Din această cauză se întîmplă ca la concentraţii mici să se aprecieze rezultate mari, şi invers, la cantităţi mari să se aprecieze procente mai mici.

Plecînd de la aceste considerente, autorii acestei lucrări au pus la punct o metodă colorimetrică mai precisă.

Literatura de specialitate citează o metodă colorimetrică de dozare a caprolactamei în soluţii apoase, avînd ca principiu formarea acizilor hidroxamici, care dau cu fierul trivalent combinaţii complexe de culoare roşie-brună [2]. Metoda necesită cantităţi mari de reactivi, unii dintre ei uşor alterabili, un timp mai mare de lucru, precum şi aparatură mai complicată.

Metoda pusă la punct de autorii prezentei lucrări este tot colorimetrică, iar principiul ei constă în determinarea conţinutului de monomer în funcţie de conţinutul în azot, rezultat din distrugerea moleculei de caprolactamă. Azotul obţinut este trecut într-o sare de amoniu, care se dozează cu ajutorul reactivului Nessler [3, 4, 5, 6, 7, 8]:

$$\begin{bmatrix}(CH_2)_5 \\ CO—NH\end{bmatrix} + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

$$K_2[HgJ_4] + KOH + NH_4^+ \rightarrow O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\diagdown \\ Hg\end{matrix}NH_2\,J + KJ + H_2$$

Reactivii necesari:

— Acid sulfuric concentrat p.a.

— Perhidrol p.a.

— Hidroxid de sodiu soluţie 20%.

— Reactiv Nessler: 17 g clorură mercurică se dizolvă la cald în 300 ml apă distilată.

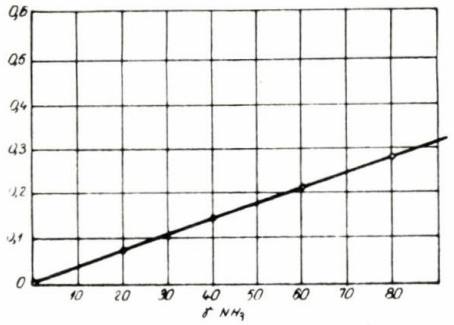


Fig. 1

În alt flacon se dizolvă 35 g iodură de potasiu în 100 ml apă distilată. Prima soluţie se adaugă la a doua pînă se formează un precipitat roşu insolubil. La acest amestec se adaugă 600 ml hidroxid de sodiu soluţie 20% şi restul soluţiei de clorură mercurică. După 24 de ore, reactivul se transvazează cu precauţie, prin sifonare, într-o sticlă de culoare închisă, cu dop de cauciuc. Reactivul este incolor sau slab colorat în galben.

— Soluţie-standard stoc pentru amoniac: se dizolvă 0,3147 g clorură de amoniu p.a. în 100 ml apă distilată (în balon cotat). 1 ml soluţie = 1 mg amoniac.

— Soluţie-standard de lucru: 2 ml din soluţia-standard stoc se aduc în balon cotat la 100 ml cu apă distilată. 1 ml soluţie = 0,02 mg amoniac (20 γ).

Curba de etalonare (fig. 1).

În baloane cotate de 50 ml se introduc 1, 2, 3, 4 ml soluţie-standard de lucru, corespunzînd la 20, 40, 60 şi 80 γ amoniac şi se aduce volumul pînă aproape de 50 ml cu apă distilată, şi apoi se adaugă rapid 2 ml reactiv Nessler. Se completează volumul la semn cu apă distilată, după care se agită şi se lasă în repaus 5 min. După acest interval se citesc extincţiile la fotometrul Pulfrich, în cuvă de 2 cm şi cu filtru de 470 mμ (S_{47}). Extincţiile fiind proporţionale cu concentraţiile, curba este satisfăcător liniară. Concomitent se efectuează şi o probă în alb. Pentru uşurinţă se calculează factorul de pantă, care este raportul între concentraţiile luate în lucru şi extincţiile corespunzătoare.

Extracţia caprolactamei

O cantitate de relon exact cîntărită (~3 g) se aduce într-un vas conic, se adaugă 80 ml apă distilată şi se fierbe timp de 2 ore. Pentru a se evita pierderea masivă a apei, în gîtul vasului se montează un dop prin care trece un tub de sticlă de aproximativ 1 m. Pe parcurs se mai adaugă apă distilată caldă, pentru a compensa pe cea pierdută în timpul fierberii.

După terminarea acestei operaţii se trece lichidul de extracţie într-un balon cotat de 100 ml. Se spală granulele cu mici porţiuni de apă distilată, care se adaugă tot în balonul cotat. În final se completează volumul la semn.

Distrugerea cu acid sulfuric

Din soluţia extractivă se iau 10 ml şi se aduc într-un balon Kjeldahl de 100 ml. Se adaugă 2 ml acid sulfuric concentrat şi se încălzeşte atent pînă la degajare intensă de vapori albi. Se adaugă apoi pe pereţii vasului cîte 4—5 picături de perhidrol şi se continuă distrugerea, pînă la apariţia unui lichid limpede, incolor. După răcire se transvazează lichidul într-un balon cotat de 100 ml şi se spală vasul cu mici porţiuni de apă distilată, care se aduc cu precauţie în balonul cotat, răcind sub robinet. Se adaugă apoi hidroxid de sodiu 20% (circa 12 ml) pînă la pH = 4 — 4,5. Se completează volumul la semn cu apă distilată şi se agită.

Determinarea

Se iau 10 ml din această probă, se aduc la balon cotat de 50 ml şi se procedează aşa cum s-a arătat la curba de etalonare. Se face şi o probă în alb.

Calculul

Conţinutul procentual în monomer se calculează cu ajutorul formulei:

$$\% \text{ caprolactamă} = \frac{E \cdot A \cdot 10^4 \cdot 6{,}64 \cdot 100}{10^2 \cdot B \cdot 10^6} = \frac{E \cdot A \cdot 6{,}64}{B \cdot 10^2}$$

în care:

E este extincţia;

A — factorul de pantă; $A = \frac{C}{E}$; în care C este concentraţia;

E — extincţia;

10^4 — cantitatea totală de soluţie cercetată, ml (100 ml extras şi 100 ml soluţie după mineralizare);

6,64 — factorul de transformare a amoniacului în caprolactamă;

10^2 — cantitatea de soluţie luată la determinare, ml (10 ml mineralizat şi 10 ml luat în analiză);

B — cantitatea de relon luată în lucru, g;

10^6 — transformarea de la γ la g.

Dacă totuşi analiza necesită o cantitate mai mare de soluţie pentru mineralizare sau pentru colorimetrare, atunci se va ţine seamă de aceasta în calcul.

Sensibilitatea metodei este de 10^1 (100 γ), iar eroarea medie de ± 3%.

În tabela 1 se prezintă rezultatele unor analize obţinute cu cantităţi cunoscute de caprolactamă.

Tabela 1

Cantitate luată în lucru, γ	Cantitate găsită, γ	Eroare, %
100	104	+ 4
200	208,6	+ 4,3
500	512	+ 2,5
500	493	− 1,4

În privinţa duratei unei analize, autorii au reuşit să obţină aceeaşi cantitate de monomer după o extracţie de 8 ore (conform STAS), ca şi după 2 ore de fierbere în flacără, pe sita de azbest. (Încercările noastre nu au dat rezultatele dorite chiar şi după fierberea de 30 sau 60 min.)

În tabela 2 se indică cîteva rezultate obţinute după extracţie de 8 ore şi după 2 ore, pe două tipuri de relon.

Tabela 2

	Cantitate de relon luată în lucru, g	Timp de extracţie, h	Cantitate de caprolactamă găsită, g
I	2,9605	8	0,48
	2,9605	8	0,50
	2,9946	2	0,475
	2,9946	2	0,485
II	3,0026	8	0,947
	3,0000	2	0,948

Concluzii

Din cele expuse rezultă avantajele metodei, şi anume:

Reducerea timpului de dozare a caprolactamei din relon de la 9 la 3 ore.

Precizie mai mare în determinarea procentului de caprolactamă.

Întrucît metoda se bazează pe dozarea azotului, este mult mai specifică decît cea refractometrică (datorită diferitelor impurităţi ce trec în lichidul de extracţie şi care influenţează indicele de refracţie).

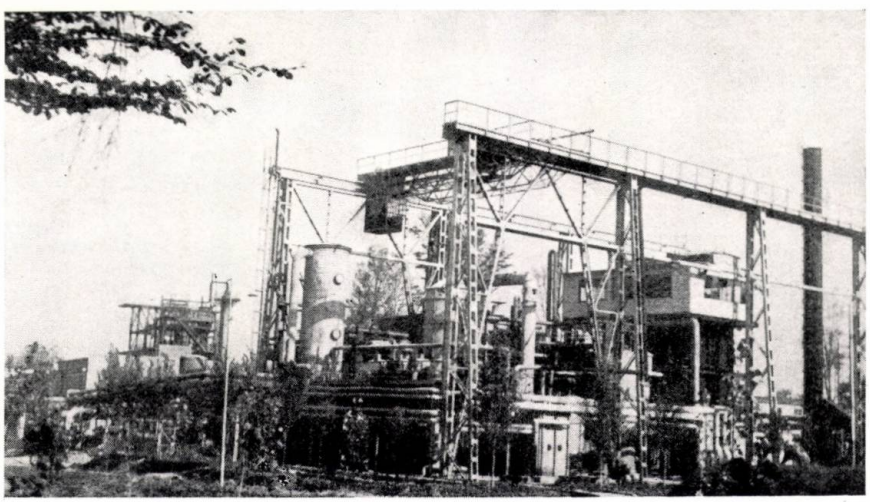
Se poate utiliza orice colorimetru.

Se înlătură utilizarea aparatelor Soxhlet.

Bibliografie

1. Kline, M. G. Analytical Chemistry of Polimers, New York, Interscience Publishers, **XII**, part. I, 1959, p. 284—285.
2. Istomina, K. E. şi Ionova, L. A. Determinarea cantităţilor mici de caprolactamă în soluţii apoase. În: Zavods. labor., **27**, nr. 6, iun. 1962, p. 316—319.
3. Alexceva, N. V., Andronov, B. E., Gurvit, S. S. şi Jitkova, A. S. Determinarea substanţelor toxice în atmosfera uzinelor. Bucureşti, I.D.T., 1955, p. 64—67.
4. Apostolache, S. Determinarea fotometrică a amoniacului cu reactiv Nessler, În: Rev. Chim. Bucureşti, **13**, nr. 10, oct. 1962, p. 615—617.
5. Alexeevski, E. V., Golţ, R. K. şi Musakin, A. P. Analiza cantitativă. Bucureşti, Editura tehnică, 1955, p. 444—445.
6. Popa, I. Lucrări practice de toxicologie. Bucureşti, I.M.F., 1959, p. 47—48.
7. Jacobs, M. B. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons Hazards and Solvents. New York, Interscience Publishers, 1949, p. 364—365.
8. Treadwell, W. D. Manuel de Chimie Analytique, Paris, Ed. Dunod, **I**, 1947, p. 86—88; **II**, 1948, p. 64—66.

Fabrica de mase plastice — Bucureşti.



Instalaţia de sinteză a amoniacului de la Combinatul chimic — Victoria.

SCURTE COMUNICARI

O. Maior: **Chimia fenoxatiinei. Observaţii asupra β-clorpropionării fenoxatiinei**

Datorită reactivităţii halogenului şi grupării cetonice din molecula lor, β-clorpropionilderivaţii substanţelor aromatice şi eterociclice constituie materii prime importante pentru obţinerea unor compuşi fiziologic activi sau cu utilizării industriale [1,2]. De asemenea, studiul β-clorpropionării fenoxatiinei prezintă şi o importanţă teoretică în legătură cu orientarea substituţiei electrofile în acest eterociclu.

Într-o încercare de a sintetiza noi compuşi farmacodinamici activi N. Wasserman şi colaboratorii [3,4] tratează fenoxatiina cu clorură de β -clorpropionil în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre. Produsului rezultat din reacţie, autorii menţionaţi în atribuie structura 2,7 bis-(β-clorpropionil)-fenoxatiină.

Aceşti autori nu dau nici o dovadă asupra poziţiei substituenţilor, ci se atribuie structura amintită prin analogie cu poziţiile în care intră substituenţii în cazul acilării tiantrenului. Mai mult, în lucrarea amintită [3] autorii se referă la sinteza compusului C. F. 809 care ar rezulta din acţiunea mono-β-clorpropionil-fenoxatiinei asupra piperidinei. Acest lucru lasă să se întrevadă că în cazul substituţiei electrofile, pe fenoxatiină, prima poziţie ocupată ar fi poziţia 3 (deci para faţă de heteroatomul de sulf), ceea ce este în dezacord cu literatura de specialitate. Prin acetilarea fenoxatiinei se obţine 2,8-diacetilfenoxatiină alături de 2-acetilderivat [5].

Acetilarea şi formilarea 2-clorfenoxatiinei [6,7] duc la 2-clor-8-acetilfenoxatiină, respectiv la 2-clor-8-formilfenoxatiină, fapt care constituie noi argumente în favoarea efectului director mai marcant al oxigenului, comparativ cu sulful, în orientarea substituţiei electrofile pe nucleul fenoxatiinei.

În continuarea unor studii privind obţinerea unor săruri cuaternare de amoniu în clasa fenoxatiinei, precum şi a celor menţionate anterior, s-a refăcut lucrarea lui N. Wasserman şi colaboratorii [3,4] şi s-a stabilit structura produsului de reacţie.

Prin oxidarea 2,8-diacetilfenoxatiinei cu CrO_3 se obţine 2,8-dicarboxifenoxatiin-10,10-dioxidul aşteptat (II), alături de 2,8-diacetilfenoxatiin-10,10-dioxid (III).

Acest din urmă compus se poate obţine cu randament ridicat, oxidînd 2,8-diacetilfenoxatiina (I) cu H_2O_2 30%. Esterificarea acidului (II) cu metanol şi acid clorhidric gazos duce la 2,8-dicarbmetoxifenoxatiin-10,10-dioxid (IV). Reacţia clorurii de β-clorpropionil în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre asupra fenoxatiinei duce la 2,8-bis-(β-clorpropionil)-fenoxatiină (VII). Prin oxidarea 2,8 -bis-(β-clorpropionil)-fenoxatiinei cu CrO_3 şi esterificarea acidului obţinut din reacţie cu metanol se obţine acelaşi ester (IV) care a mai fost preparat de Tomita [5] şi prin esterificarea cu diazometan a acidului rezultat din oxidarea 2,8-dimetilfenoxatiinei (schema 1, *a*).

Printr-o reacţie King, pornind de la 2,8-diacetilfenoxatiină se obţine sarea de piridiniu corespunzătoare (V) de la care prin acţiunea hidroxidului de sodiu rezultă 2,8-dicarboxifenoxatiină (VI). De la acest acid prin oxidare cu perhidrol se obţine 2,8-dicarboxifenoxatiin-10,10-dioxidul (II) (schema 1, *b*).

Concluzii

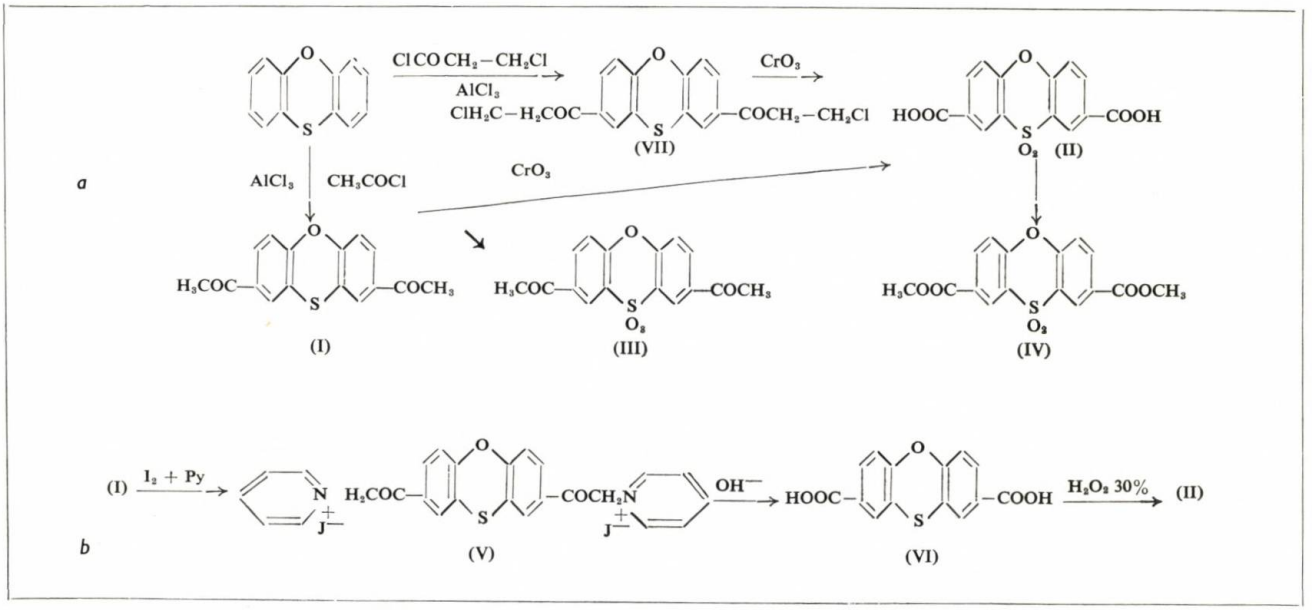
Prin β-clorpropionarea fenoxatiinei se obţine 2,8-bis-(β-clorpropionil)-fenoxatiină, şi nu 2,7-bis-(β-clorpropionil)-fenoxatiină. În acest sens trebuie modificate poziţiile substituenţilor în compuşii C.F. 808 A şi C.F. 808 [3,10].

Partea experimentală

Sinteza 2,8-diacetilfenoxatiin-10,10-dioxidului (III). Se refluxează timp de o oră un amestec de 5 g 2,8-diacetilfenoxatiină [8, 9], 100 ml acid acetic glacial şi 15 ml H_2O_2 30%. La răcire se depune produsul (III) sub formă, de foiţe albe lucioase. Randament – 96% p.t. = 217 – 218°C.

Analiza pentru $C_{16}H_{12}O_5S$ (Masă moleculară = 316,335)

	C	H	S
Calculat, %	60,75	3,82	10,13
Găsit, %	60,80	3,90	10,20



Schema 1 (*a* şi *b*).

Dacă se oxidează 2,8 g 2,8-diacetilfenoxatiină în 120 ml acid acetic glacial, cu 5 g CrO_3 timp de 45 min, iar amestecul de reacţie se prelucrează obişnuit, se obţin alături de produsul (III) şi 0,9 g 2,8-dicarboxifenoxatiin-10,10-dioxid (II). Acidul, prin esterificare cu metanol, în prezenţa acidului clorhidric gazos, duce la esterul (IV) cu p.t. = 203—205°C (metanol), comunicat 204—208°C, prin esterificarea cu diazometan al aceluiaşi acid[5].

Prepararea 2,8-bis-(β-clorpropionil)-fenoxatiinei (VII). Se picură la temperatura camerei, timp de o oră, 80 g clorură de β-clorpropionil într-un amestec bine agitat de 50 g fenoxatiină, 90 g $AlCl_3$ anhidră şi 450 ml sulfură de carbon. Se agită în continuare două ore, apoi amestecul de reacţie se refluxează încă o oră. După răcire sulfura de carbon este îndepărtată prin decantare, iar complexul insolubil este hidrolizat, spălat şi uscat.

Produsul rezultat este extras o dată cu acetonă la cald, obţinîndu-se astfel 2,8-bis-(β-clorpropionil)-fenoxatiină brută cu p.t. = 142—145°C, randament — 61 g. Două recristalizări din acetonă duc la produs pur sub formă de foiţe gălbui-lucioase; p.t. = 163—164°C, raportat 145—146 °C pentru produs brut şi 155—156°C pentru produs pur[4]. Cu acid sulfuric concentrat la rece se obţine o coloraţie roşie-brună.

Analiza pentru $C_{18}H_{14}O_3SCl_2$ (Masă moleculară = 381,28).

	S
Calculat, %	8,42
Găsit, %	8,32

Dacă oxidăm 4 g din produsul (VII) în 150 ml acid acetic glacial cu 7 g CrO_3 obţinem 1,2 g acid (II). Ester metilic p.t. = 203—206°C fără depresiune cu esterul obţinut după metoda antecedentă.

Sinteza 2,8-dicarboxifenoxatiinei (VI). Din 3 g 2,8-diacetilfenoxatiină (p.t. = 184 °C), 6 g iod şi 40 ml piridină anhidră se obţin 5,9 g sare de piridiniu (V), p.t. = 245—246°C (etanol).

Analiza pentru $C_{26}H_{20}O_3SN_2J_2$ (Masă moleculară = 694,333).

	C	H	N
Calculat %	44,97	2,90	4,03
Găsit, %	45,01	3,30	4,10

Din 5 g produs (V), 5 g NaOH în 90 ml apă, după o fierbere de 15 min şi prelucrare obişnuită a amestecului de reacţie, se obţin 2 g 2,8-dicarboxifenoxatiină brută. Prin recristalizare din acid acetic glacial se obţine o pulbere cristalină alb-gălbuie, care sublimă la 328—330°C. Cu acid sulfuric concentrat la rece se obţine o coloraţie portocalie-brună.

Analiza pentru $C_{14}H_8O_5S$ (Masă moleculară = 288,28).

	S
Calculat, %	11,12
Găsit, %	10,93

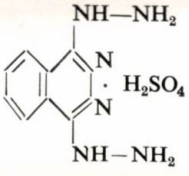
Oxidarea 0,5 g acid (VI) cu 1,5 ml H_2O_2 30% în 6,5 ml acid acetic glacial duce la acidul (II), randament 93%. Ester metilic p.t. = 206—208 °C fără depresiune cu acelaşi ester obţinut printr-una dintre metodele precedente.

1. Grandberg, I. I. şi Kost, A. I. În: Obsc. Himii, **32**, 1962, p. 1 906.
2. Profft, E. şi Runge, F. În: J. prakt. Chem., **4**, nr. 1, ian. 1954, p. 57; C. A., **76**, 1956, p. 986.
3. Wasserman, N., Călărăşanu, M. şi Waitman, R. În: Rev. Chim. **11**, nr. 6, iun. 1960, p. 349; C. A. **58**, 1963, p. 3 418.
4. Călărăşanu, M., Wasserman, N. şi Waitman, R. În: A doua sesiune de comunicări ştiinţifice, I.C.C.F., mart. 1961, p. 33.
5. Tomita, M. În: J. Pharm. Soc. Japan, **58**, 1938, p. 510.
6. Vasiliu, G., Maior, O. şi Gioabă, A. În: Analele Univ. Bucureşti (sub tipar).
7. Vasiliu, G. şi Maior, O. În : Analele Univ. Bucureşti (sub tipar).
8. Nobis, J. F., Blardinelli, A. J. şi Blaney, D. J. În: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3 384.
9. Vasiliu, G., Maior, O. şi Baciu, I. În: Analele Univ. Bucureşti, XII, 42, 1963, p. 39.
10. Sterescu, M., Nahama, K şi Popa, M. A doua sesiune de comunicări ştiinţifice, I.C.C.F., mart. 1961, p. 208.

Universitatea Bucureşti,
Catedra de chimie organică

I. Grecu şi E. Curea: **Contribuţii la studiul dozării sulfatului de dihidrazinoftalazină**

Sulfatul de 1,4-dihidrazinoftalazină:

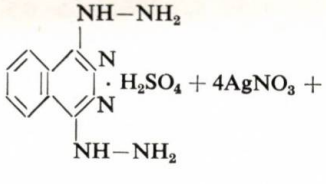


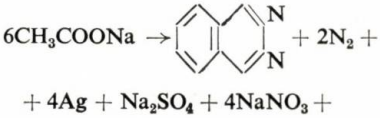
cunoscut şi sub denumirea de Nepresol, Depresan, Apressin, Apresolin, iar în ţara noastră Hipopresol, este folosit frecvent în terapeutică datorită acţiunii sale hipotensive.

În literatura de specialitate sînt descrise metode volumetrice[1], colorimetrice[2—6] şi potenţiometrice[7,8] de dozare a sulfatului de dihidrazinoftalazină, care folosesc în general reactivi greu accesibili şi tehnici de lucru laborioase.

Din această cauză se propun două noi metode — una volumetrică şi una colorimetrică — simple, rapide şi suficient de exacte, care folosesc reactivi uzuali pentru determinarea Hipopresolului.

Metoda volumetrică se bazează pe următoarea reacţie de reducere a $AgNO_3$ 0,1 *n* în exces de către sulfatul de dihidrazinoftalazină şi retitrarea excesului de $AgNO_3$ 0,1 *n* cu o soluţie de NH_4SCN 0,1 *n*, în prezenţa alaunului de fier (III), şi de amoniu, ca indicator:





$$+ 4Ag + Na_2SO_4 + 4NaNO_3 +$$

$$+ 6CH_3COOH.$$

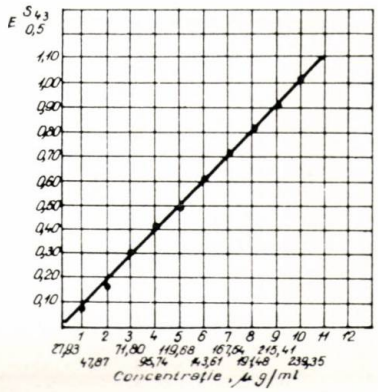


Fig. 1

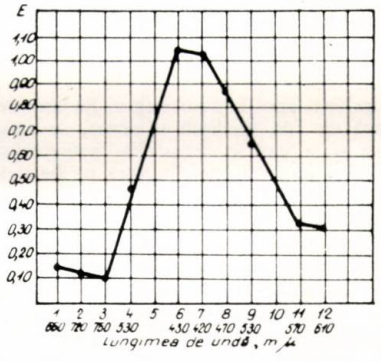


Fig 2

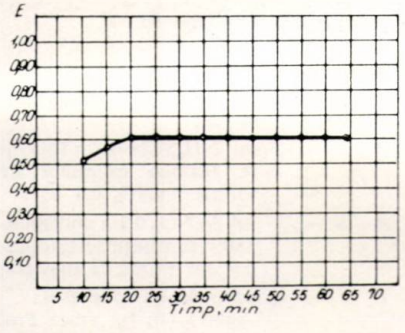


Fig. 3

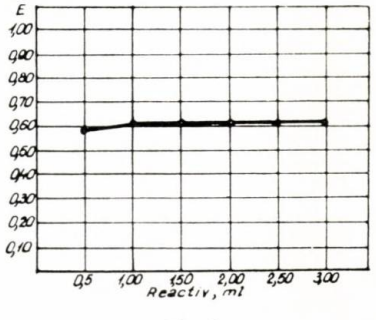


Fig. 4

Tabela 1

Nr. crt.	Sulfat de dihidrazinoftalazină luat în lucru, g	găsit g	găsit %	Eroare față de M	Calculul statistico-matematic
1	0,02678	0,02662	99,40	− 0,13	$M = 99,53$
2	0,02891	0,02870	99,27	− 0,26	
3	0,03348	0,03327	99,36	− 0,17	$S_M = 0,064$
4	0,03813	0,03784	99,24	− 0,29	$\alpha = 0,95$
5	0,03972	0,03945	99,30	− 0,23	$S = 0,02$
6	0,04261	0,04251	99,84	+ 0,31	$A = 99,53 \pm 0,14$ %
7	0,05645	0,05630	99,73	+ 0,20	
8	0,06742	0,06737	99,93	+ 0,40	
9	0,07653	0,07630	99,68	+ 0,15	
10	0,08242	0,08201	99,50	− 0,03	
11	0,08475	0,08452	99,73	+ 0,20	
12	0,09524	0,09462	99,34	− 0,19	

Tehnica de lucru. Într-un balon cotat de 100 ml se cîntărește exact 0,01—0,1 g Hipopresol și se dizolvă la cald, pe baie de apă, în 20—30 ml apă distilată. Se adaugă apoi 5 ml soluție-tampon (acid acetic — acetat de sodiu 5%) cu pH = 5—6 și 25—30 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 *n*.

Se formează un precipitat alb, care trece în galben, apoi în brun-negru. Se completează cu apă distilată la semn, se agită bine și se lasă în repaus la temperatura camerei jumătate de oră, sau pe baie de apă 10 min. Se filtrează soluția din balonul cotat într-o biuretă gradată uscată, folosind o pîlnie și hîrtie de filtru uscată, îndepărtîndu-se primii 10 ml filtrat. Următorii 25 ml filtrat, exact măsurați într-un flacon de titrare, se tratează cu 2 ml acid azotic concentrat și cu 2 ml alaun de fier (III) și amoniu și se titrează cu o soluție NH_4SCN 0,1 *n* pînă la coloratia roșie.

Cantitatea de Hipopresol în grame din proba de analizat se calculează cu ajutorul ecuației:

$$\text{Hipopresol, g} = (A - B) \cdot E,$$

în care:

A reprezintă ml $AgNO_3$ 0,1 *n* adăugați inițial;

B — ml NH_4SCN 0,1 *n* folosiți la titrarea excesului de soluție $AgNO_3$ 0,1 *n*;

$A - B$ — ml $AgNO_3$ 0,1 *n* corespunzători cantității de Hipopresol din proba de analizat;

E — echivalent Hipopresol: $AgNO_3$ (1 : 4), adică 1 ml $AgNO_3$ 0,1 *n* = 0,008108 g Hipopresol ($\log E = \bar{3},90890$).

Tabela 2

Nr. crt.	Pulv. comprimat luat în lucru	Sulfat de dihidrazinoftalazină teoretic, g	Sulfat de dihidrazinoftalazină găsit, g	Eroare raportată la un comprimat (0,025 g)	Eroare %
1	0,15283	0,03764	0,03895	0,02587	+ 3,42
2	0,15462	0,03608	0,03708	0,02570	+ 2,80
3	0,18180	0,04479	0,04366	0,02437	− 2,51
4	0,21161	0,05213	0,05103	0,02447	− 2,10
5	0,34831	0,08580	0,08501	0,02476	− 0,93
6	0,37050	0,09128	0,09006	0,02460	− 1,56

Cîteva din rezultatele obținute la determinarea sulfatului de dihidrazinoftalazină după metoda prescrisă sînt trecute în tabela 1.

Tehnica de lucru pentru comprimate. Metoda se poate folosi și la determinarea Hipopresolului din comprimate. În acest caz se pulverizează bine la mojar 20 de comprimate Hipopresol, iar din pulberea rezultată, bine omogenizată, se cîntărește exact direct într-un balon cotat de 100 ml o cantitate de pulbere care să corespundă la 0,01—0,1g sulfat de dihidrazinoftalazină.

Se tratează cu 20—30 ml apă distilată și se încălzește pe baie de apă sub agitare timp de 20—30 min. După răcirea soluției se adaugă 1—2 g azotat de potasiu, 5 ml soluție-tampon cu pH = 5—6 și se continuă după tehnica descrisă.

Cîteva din rezultatele obținute la determinarea prin metoda descrisă a sulfatului de dihidrazinoftalazină din Hipopresol comprimate, avînd greutatea medie de 0,10148 g și conținînd 0,025 g substanță activă pe comprimat, sînt date în tabela 2.

Metoda fotometrică pe care o propunem se bazează pe coloratia galbenă pe care o formează în mediu acid sulfatul de dihidrazinoftalazină cu o soluție de molibdat de amoniu.

Tehnica de lucru. În acest scop se prepară o soluție-etalon de sulfat de dihidrazinoftalazină, care conține 0,05984 g substanță la %. Întocmirea curbei-etalon se face în modul următor: în opt baloane cotate de 25 ml se măsoară exact, cu ajutorul unei biurete, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml soluție-etalon, se adaugă 8—10 ml apă distilată, apoi 1 ml soluție molibdat de amoniu 1% în acid clorhidric 10%. Se aduce la semn cu apă distilată, se amestecă, se lasă în repaus 20 min și se citește extincția la fotometru Pulfrich folosind filtrul S_{43} și cuva de 0,5 ml ($E^{S_{43}}_{0,5\ ml}$).

Ca lichid de compensație se folosește apa tratată în aceleași condiții.

Valorile extincțiilor obținute sînt reprezentate în figura 1 pe ordonată, iar concentrațiile, în mg sau ml, pe abscisă. Din grafic se observă că legea Lambert-Beer este respectată între 71,8 și 239,35 mg.

Variația extincției în funcție de filtru este dată în figura 2, variația culorii în funcție de timp în figura 3, iar variația culorii în funcție de excesul de reactivi în figura 4.

Tehnica de lucru pentru comprimate. Se pulverizează bine la mojar 20 comprimate Hipopresol, iar din pulberea rezultată, bine omogenizată, se cîntărește la balanța analitică direct într-un balon cotat de 100 ml cantitatea care să corespundă la aproximativ 0,06 g substanță activă. Aceasta se tratează pe baia de apă cu 60—70 ml apă distilată și se încălzește 20—30 min. După răcire, soluția se completează la semn cu apă distilată.

Din soluția astfel preparată se determină cu ajutorul curbei-etalon și formulei de mai jos cantitatea de sulfat de dihidrazinoftalazină din proba analizată folosind tehnica menționată:

$$\text{Hipopresol}, \% = \frac{E_1 \cdot a \cdot 25}{E.m.\ 1\,000}$$

în care:

E_1 este extincția citită la fotometru;

E — extincția apropiată celei citite pe curba-etalon;

a — cantitatea în micrograme corespunzătoare lui E;

m — numărul de ml soluție-etalon măsurați în balonul de 25 ml.

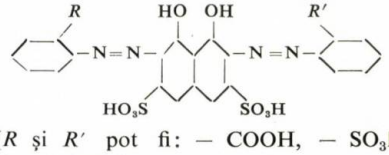
Studiul fizico-chimic al compusului colorat în galben pe care se bazează această determinare, precum și posibilitatea folosirii dihidrazinoftalzinei ca ligand în complecși vor face obiectul unor comunicări viitoare.

1. Caviceki, S. În: Bol. chim. pharm., **96**, 1957, p. 431—436.
2. Ruggieri, R. În: Farmaco (Pavia), **11**, 1956, p. 571—576.
3. Perry Mitchell, H. În: Lab. Clin. Med., **41**, 1953, p. 566—573.
4. Wesley-Hadzija, F. Aboffy. În: Croat. Chem. Acta, **30**, 1958, p. 15—19.
5. Kitzing, W. În: Die Pharmazie, **8**, 1961, p. 401.
6. Belikov, V. G., Lukianchikova, G.I. și Bernshtein, V. N. În: Apt. Delo, **12**, nr. 3, 1963, p. 60—62.
7. Perel, Man, A. M., Evstratova, K. I. În: Apt.. Delo, **12**, nr. 1, 1963, p. 45—49.
8. Budesinsky, I. În: Cekoslov. Farm., **9**, 1960, p. 304—307.

Facultatea de farmacie
Laboratorul de chimie anorganică,
Cluj

I. Drăgușin: **Noi utilizări ale bisazoderivaților acidului cromotropic în analiza volumetrică**

În ultimii ani o serie de derivați ai acidului cromotropic au fost recomandați ca reactivi ce dau reacții sensibile de culoare cu diferiți ioni metalici. Astfel diazoderivații acidului cromotropic, simetrici și asimetrici, cu formula de structură generală de mai jos, sînt foarte indicați pentru dozarea fotometrică a bariului și în special pentru titrarea sulfaților în mediu acid în soluție apă—acetonă sau apă—alcool [1, 2, 3, 4]:



(R și R' pot fi: — COOH, — SO_3H și — AsO_3H_2).

Schimbarea de culoare se datorează formării cu bariul, în mediu acid, a unor combinații complexe intens colorate în albastru.

În cazul de față, metoda a fost experimentată pe soluții-etalon pentru microdozarea sulfaților în limitele 0,2—10 mg SO_4^{2-} utilizînd «Carboxiazo» ca indicator. (R și $R' = -COOH$). Titrările cu $BaCl_2$ s-au efectuat în mediu apă — acetonă (1:4) la $pH = 2 - 5$. Se obțin schimbări de culoare deosebit de nete de la roz-violaceu la albastru.

În urma încercărilor făcute cu «Carboxiazo», sintetizată după indicațiile din literatura de specialitate, au reieșit noi posibilități de utilizare a acestor indicatori.

I. Utilizarea bisazoderivaților acidului cromotropic ca indicatori în titrarea complexometrică

«Carboxiazo» se pretează a fi utilizată cu mult succes ca indicator metalo-cromic în titrarea complexometrică directă a bariului, stronțiului și plumbului. În soluții apoase, neutre sau slab alcaline, indicatorul liber are culoarea albastră. Cu elementele sus-menționate formează complecși colorați în verde-albăstrui. Sensibilitatea reacției este foarte mare, și anume de ordinul 0,2 γ Ba^{2+}/ml, cu un contrast net față de culoarea indicatorului liber.

În consecință indicatorul este indicat pentru micro- și macrodozarea Ba^{2+}, Sr^{2+} și Pb^{2+} cu rezultate precise și reproductibile, fiind superior ftaleincomplexonului.

II. Utilizarea bisazoderivaților acidului cromotropic la analiza amestecurilor binare de acid sulfuric cu alți acizi, organici sau minerali

După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [5], această problemă a fost rezolvată și aplicată cu succes la analiza maselor sulfonate, amestecuri sulfonitrice etc., utilizînd consecutiv metoda alcalimetrică și complexometrică.

În cazul de față se arată posibilitatea microdozării acizilor din amestec: se determină inițial aciditatea totală prin titrare alcalimetrică în prezență de fenolftaleină, după care se adaugă acetonă și se acidulează cu HCl. Conținutul în H_2SO_4 se dozează în continuare prin titrare directă cu $BaCl_2$ în prezență de «Carboxiazo». Punctul de echivalență este marcat prin schimbarea deosebit de netă a culorii soluției din roz-violaceu în albastru.

Asupra acestor posibilități se va reveni cu detalii și date suplimentare, privind comportarea altor reactivi din această grupă, în curs de sintetizare.

1. Savvin, S. B., Dedkov, Y. M. și Makarova, V. P. În: J. Analit. Himii, **17**, 1962, p. 43—47.
2. Novikova, K. F., Basargin, N N. și Tsiganova, M. E. În: J. Analit. Himii, **16**, 1961, p. 348—351.
3. Savvin, S. B. și Dedkov, Y. M. În: J. Analit Himii, **19**, 1994, p. 21—27.
4. Korlova, Z. K. și Shibaeva, N. P. În: J. Analit. Himii, **19**, 1964, p. 258—260.
5. Drăgușin, I., I., Rev. Chim., **12**, nr. 7, iul. 1961, p. 420.

Combinatul chimic — Borzești

PROTECȚIA muncii

UNELE MĂSURI DE TEHNICA SECURITĂȚII LA FABRICAREA AMONIACULUI

În urmă cu doi ani a avut loc în străinătate o explozie la instalația de purificare finală a gazului de sinteză prin spălare cu azot lichid, care a determinat o analiză amănunțită a cauzelor care ar fi putut determina o asemenea explozie, precum și luarea unor măsuri de prevenire.

Dacă se pornește de la păcură ca materie primă pentru fabricarea gazului de sinteză, aceasta este supusă unei oxidări parțiale cu 95% oxigen și abur, la o temperatură de 1 200—1 400°C, la o presiune de 31 at, cu formare în principal de CO și H_2. Compoziția gazului de sinteză, în % vol., este următoarea: H_2 41,2; CO 36,8; CO_2 7,0; CH_4 0,4; N_2+Ar 1,3; H_2S 0,7; CS_2 150 p.p.m.; H_2O 12,6; cărbune 1,2—2% din greutate.

Pulberea de cărbune este eliminată din gazul de sinteză rezultat prin spălarea acestuia cu apă. Această pulbere este apoi aglomerată cu păcură și folosită drept combustibil pentru obținerea aburului. Apa de spălare este refolosită în circuit închis.

Gazul de sinteză liber de cărbune trece printr-o coloană de spălare cu o amină, pentru eliminarea compușilor cu sulf, și apoi printr-un reactor în care, cu ajutorul vaporilor de apă, oxidul de carbon trece în bioxid de carbon și hidrogen. Gazul de sinteză trece apoi printr-o ultimă coloană de purificare a hidrogenului sulfurat și printr-o instalație Vetrocoke de eliminare a bioxidului de carbon. După această ultimă, purificare compoziția gazului de sinteză în % vol., este următoarea: H_2 93,2; N_2+Ar 1,5; CO 4,5; O_2 0,2; CH_4 0,6; cu următoarele impurități în părți la milion: CO_2 1; NH_3 1; oxizi și peroxizi de azot 0,005—0,1; C_2H_4 și C_2H_6 0,002; C_3H_6 0,002 C_4H_8 0,002; i-C_4 0,002; n-C_4 0,002, cantitatea totală de hidrocarburi maximă fiind 5—15 p.p.m. Gazele rezultate după purificare se găsesc la 25 at și 350°C și sînt saturate cu vapori de apă. Eliminarea hidrocarburilor, a oxidului de carbon și a oxizilor de azot se face la temperaturi foarte joase într-o instalație de spălare a gazului de sinteză cu azot lichid. Răcirea gazului de sinteză se face progresiv pînă la —170°C, cînd se elimină prin condensare hidrocarburile superioare, urmele de bioxid de carbon și oxizii de azot. Impuritățile mai volatile rămase, ca oxidul de carbon și metanul, sînt condensate și eliminate prin spălare cu azot lichid într-o coloană cu talere-site la —190°C. Gazul care se degajă pe la vîrful coloanei este hidrogen cu aproximativ 10% azot și urme de oxid de carbon. Pe la baza coloanei se evacuează în mod continuu azot lichid cu oxid de carbon, metan și urme de hidrogen.

Azotul provine de la o instalație de lichefiere a aerului la o presiune inițială de 174 at. El este expandat la 24 at pentru producerea frigului, și apoi este adăugat la hidrogenul purificat, pentru a atinge proporția N_2: H_2 1: 3, cerută de reacție.

La construirea instalației de purificare cu azot lichid, o problemă dificilă a fost alegerea materialelor pentru confecționarea utilajelor care sînt supuse la temperaturi joase, la variații de temperatură și la presiune. Utilajele supuse la temperaturi foarte joase sînt confecționate din oțel aliat cu nichel, cu structură feritică. Conductele pentru transportul gazelor la temperaturi de peste 0°C sînt confecționate din oțel carbon. La temperaturi mai joase ele sînt confecționate din cupru. Schimbătoarele de căldură funcționînd la temperaturi foarte joase sînt confecționate din oțeluri inoxidabile.

În instalația de purificare a gazului de sinteză la temperaturi joase există pericolul de explozie provocat de depunerea de oxizi de azot și de hidrocarburi sub forma unor rășini.

În instalația care a explodat, cu puțin înainte de explozie cantitatea de oxizi

de azot depusă în instalaţie era de circa 4—5 kg, iar conţinutul în oxizi de azot al gazului de sinteză în ultimele zile a fost de 0,8 p.p.m. O explicaţie pe deplin satisfăcătoare a condiţiilor care au determinat explozia nu s-a putut da. Cert este însă că, dacă se foloseşte cocsul ca materie primă pentru obţinerea gazului de sinteză, conţinutul în oxizi de azot şi în hidrocarburi este mult mai mare decît în cazul în care se pleacă de la păcură. Pentru a se evita pe viitor asemenea explozii, s-au preconizat următoarele măsuri preventive:

Cantitatea maximă de oxizi de azot care se admite a se acumula este de 2 kg, după care trebuie oprită şi spălată instalaţia, iar concentraţia maximă de oxizi de azot a gazului de sinteză la intrarea în instalaţia de răcire nu trebuie să depăşească 0,08 p.p.m. În aceste condiţii, instalaţia trebuie oprită o dată la cîteva luni pentru curăţare. Curăţarea instalaţiei durează minimum două zile, încălzirea ei trebuind să se facă lent cu 5—10°C/h, pentru a se evita vreun şoc termic care să provoace o explozie a depozitului de oxizi de azot. După evacuarea tuturor gazelor şi a azotului lichid, spălarea instalaţiei se face cu azot gaz în sens invers faţă de circuitul folosit în timpul funcţionării.

Cînd instalaţia a ajuns la temperatura de —20°C, ea este spălată cu o soluţie de hidroxid de sodiu-metanol. Soluţia se analizează periodic şi spălarea continuă pînă cînd conţinutul de azot al soluţiei se menţine constant. Apoi urmează o a doua spălare a instalaţiei cu o soluţie apoasă de metanol, după care instalaţia este suflată cu azot la 30°C pînă la completa uscare.

Pentru a se evita acumularea de oxizi de azot în schimbătoarele de căldură care funcţionează la temperaturi joase s-au adus unele ameliorări tehnologice menite să rărească perioadele de opriri pentru curăţarea instalaţiei.

În acest scop s-au introdus două perechi de filtre cu cărbune activ. O pereche a fost introdusă înaintea intrării gazului de sinteză în primul schimbător de căldură, care funcţionează la —80°C, iar o altă pereche a fost introdusă înaintea schimbătorului de căldură, care funcţionează la —110°C. În cadrul fiecărei perechi de filtre, unul funcţionează şi unul poate fi supus regenerării. Dacă se porneşte de la un gaz de sinteză cu un conţinut de 0,03 p.p.m. oxizi de azot şi 20 p.p.m. hidrocarburi, primul filtru reţine 60% din acestea, iar al doilea filtru 30%, rămînînd numai 10% care se acumulează în instalaţie. Regenerarea filtrelor se face prin încălzirea acestora lent la 140°C şi spălarea cu un curent de azot pur de jos în sus. Stratul de carbon de la partea inferioară se evacuează, întrucît este practic epuizat şi nu se mai desorb oxizii de azot, umplîndu-se cu cărbune proaspăt la partea superioară. Pentru stabilirea frecvenţei regenerării se face o analiză a cărbunelui epuizat.

O altă îmbunătăţire constă în punerea la punct a unui analizor continuu pentru determinarea conţinutului de oxizi de azot. Un circuit secundar de gaze de sinteză cu debit controlat este trecut continuu printr-o soluţie acidulată de permanganat de potasiu, pentru trecerea oxizilor de azot la forma superioară, şi apoi printr-o soluţie acidă de sulfanilamide şi l-naftiletilendiamină-diclorhidrat. Coloraţia roşie a acestui diazo este măsurată cu ajutorul unui fotometru. Cantitatea de diazo formată într-o zi este supusă analizei care este sensibilă la o concentraţie de 0,005 p.p.m.

Cu ajutorul acestei metode de analiză continuă şi al filtrelor descrise anterior s-a constatat că, în majoritatea timpului, gazul de sinteză nu are un conţinut detectabil în oxizi de azot. Analizorul este montat după prima pereche de filtre, aşa încît creşterea bruscă a conţinutului de oxizi de azot în gaze indică necesitatea trecerii pe celălalt filtru.

Prin construirea întregii instalaţii de spălare a gazului de sinteză pe mai multe linii paralele se ajunge ca la noile instalaţii să nu se oprească întreaga fabricaţie de amoniac, ci să funcţioneze în anumite perioade scurte cu numai 60—70% din capacitate.

Toată instalaţia de spălare funcţionînd la temperaturi joase, este introdusă în camere de izolaţie confecţionate din panouri metalice şi folosind diatomit drept material termoizolant. Experienţe efectuate cu materiale termoizolante mai uşor de manipulat, cum ar fi, de pildă, materiale granulare, au dovedit o eroziune a conductelor pe pereţii exteriori, aşa încît bentonita, cu toate dezavantajele pe care le are, nu a fost abandonată. În masa de diatomit se suflă continuu o mică cantitate de azot uscat pentru uscarea izolaţiei şi evacuarea unor eventuale mici scăpări de hidrogen. Scăpările unor cantităţi oricît de mici de oxid de carbon şi hidrogen în izolaţie constituie un pericol de explozie şi de intoxicaţie. În jurul instalaţiei descrise sînt indicatoare de oxid de carbon. La o concentraţie de 50 p.p.m. oxid de carbon, purtarea unei măşti cu oxigen este obligatorie. Nu este permisă manipularea cu flacără în apropierea camerelor de izolaţie. Dacă este necesar accesul în acestea, nu se demontează nici un panou pînă nu se măreşte purja de azot în masa de diatomit. Personalul foloseşte măşti cu oxigen şi scule care nu pot produce scîntei. Lucrul cu flacără este permis numai după ce toată instalaţia este golită şi purjată cu azot.

(După *Chemical Engineer*, mart. 1965)

Cronică

Sesiunea ştiinţifică a cadrelor didactice de la Institutul pedagogic de 3 ani din Galaţi

În zilele de 17—18 aprilie 1965 s-a desfăşurat prima sesiune ştiinţifică a cadrelor didactice de la acest institut, în cinci secţii, dintre care una de chimie.

În afara comunicărilor susţinute de către cadrele institutului, la sesiune s-au prezentat şi lucrări din alte centre universitare. În continuare se prezintă rezumatul lucrărilor de chimie în ordinea expunerii lor.

Studiul combinaţiilor de magneziu în sisteme fizico-chimice complexe — D. Totoescu, D. Leonte şi E. Basno, Inst. ped., Galaţi.

Se studiază sistemele ternare: MgO-CO_2-H_2O şi sistemele cuaternare: MgO-CO_2-H_2O-diferite săruri. Se ajunge la concluzia că prezenţa unor anumite săruri cu acţiune-tampon faţă de *p*H măreşte solubilitatea sărurilor de magneziu, sistemele cuaternare rezultate menţinîndu-şi proprietăţile sistemului ternar MgO-CO_2-H_2O. Prin studiul efectuat se creează largi posibilităţi de aplicare industrială.

Contribuţii la chimismul nămolului Lacului Sărat-Brăila — V. Pop, E. Gheorghiţă şi G. Toma, Inst. ped., Galaţi.

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai complex, care se efectuează asupra Lacului Sărat-Brăila în vederea valorificării şi utilizării cît mai raţionale a resurselor

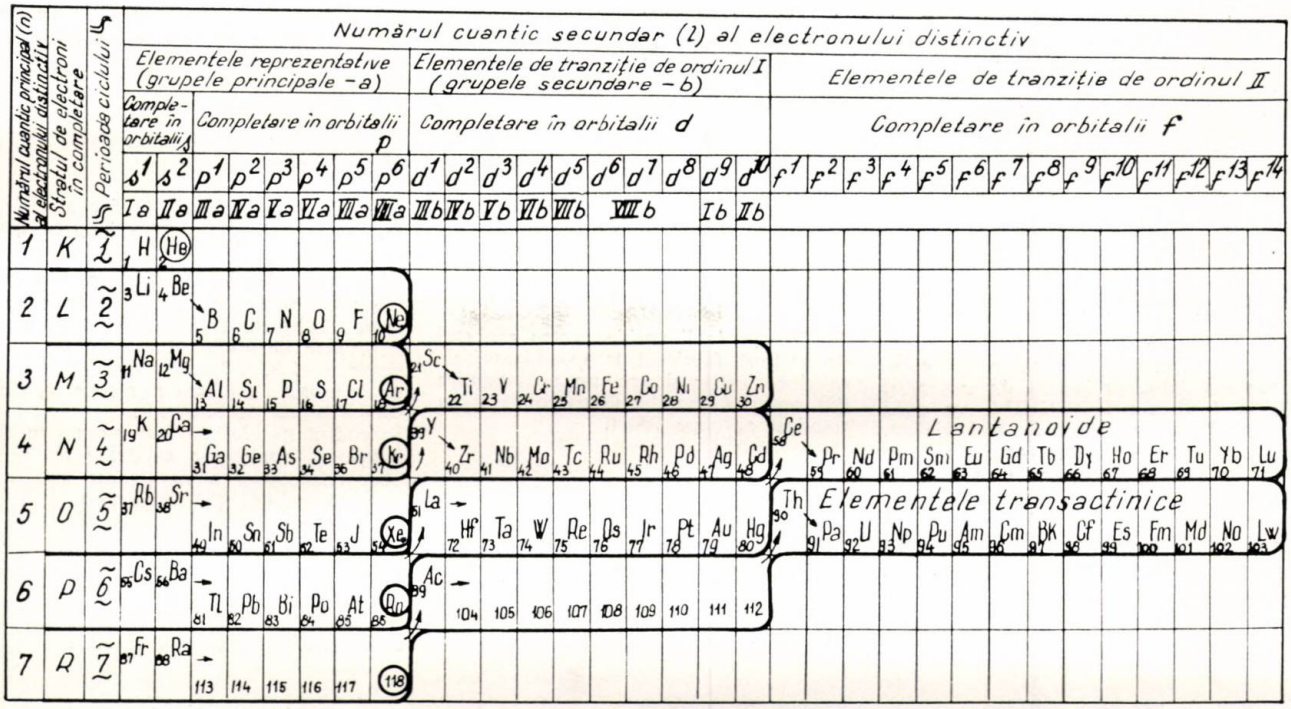


Fig. 1. Sistemul periodic simetric al elementelor.

din Regiunea Galaţi. S-au efectuat un număr mare de analize în diferite anotimpuri asupra apelor, nămolurilor şi depozitelor saline din lac; s-au interpretat rezultatele analizelor din punct de vedere chimic şi al acţiunii terapeutice, în vederea utilizării mai largi a acestei resurse naturale.

O nouă metodă de analiză a amestecurilor de acid sulfuric cu alchilsulfaţi. I. Drăguşin, Inst. ped., Galaţi.

În procedeele moderne de obţinere a alcoolilor se pune problema analizei amestecurilor arătate. Se aplică o metodă originală, rapidă şi mai accesibilă în practica industrială pentru determinarea conţinutului de sulfat în amestecurile de acid sulfuric cu alchilsulfaţi. Erorile sînt în limite admisibile.

Determinarea colorimetrică semimicro — şi microanalitică a bismutului prin formarea de coloranţi azoici — V. Armeanu şi C. Călin, Inst. ştiinţe econ., Bucureşti, P. Costinescu, Inst. petrol, gaze, geol., Bucureşti.

Se aduc contribuţii metodelor de dozare a elementelor prin formare de coloranţi azoici; se precipită ionul metalic sub forma de combinaţie complexă cu o amină organică sau cu o componentă de cuplare. Precipitatul format se aduce în soluţie cu HCl şi se cuplează componenta pusă în libertate cu o sare de diazoniu. S-a aplicat metoda la dozarea bismutului prin precipitarea cu oxină şi cuplarea cu săruri de diazoniu ale acidului sulfanilic sau naftionic (ultimul mai sensibil).

Aprecieri de cinetică de gel sau cinetică de film a unor cationiţi prin efectul potenţialului electric al schimbului ionic — M. Zapan, M. Constantinescu şi V. Andreescu, Inst. petrol, gaze, geol., Bucureşti.

Aplicînd metoda originală a autorilor de înregistrare a efectului potenţialului electric de schimb ionic, dovedită ca foarte sensibilă, se confirmă că viteza de schimb ionic după «testul de întrerupere» dă valori mai mari (în mV) la reluarea schimbului în cinetica de gel şi nu prezintă variaţii în cinetica de film. Se aduce o confirmare în plus a concepţiilor teoretice asupra etapei determinante de viteză a schimbului ionic.

Dozarea alcalimetrică a fungicidelor organo-mercurice de tipul R-Hg-X — I. Drăguşin, Inst. ped., Galaţi.

În continuarea lucrărilor anterioare pentru determinarea conţinutului de mercur din fungicide organo-mercurice, autorul stabileşte o nouă metodă indirectă alcalimetrică prin exces de halogenuri alcaline. Metoda este rapidă, expeditivă, dă rezultate precise şi este aplicabilă în laboratoarele de analiză ale fabricilor producătoare de fungicide.

Sistemul periodic simetric al elementelor — D. Totoescu, Inst. ped., Galaţi.

Autorul porneşte de la concepţia că, dacă în gazele inerte există o simetrie a straturilor de electroni, în succesiunea elementelor trebuie satisfăcute condiţiile de reproductibilitate a structurii elementului precedent şi simetrice. Dacă electronii distinctivi ai elementelor nu se aşază liniar în ordinea succesiunii, ci în nivelurile de energie cărora le aparţin, atunci rezultă un tabel periodic simetric.

Acest tabel, faţă de tabelul periodic modern (cu 2 coloane *s*, 6 *p* şi 14 *f*) are o serie de avantaje, ca: nu apare nici o neregularitate în succesiunea elementelor, se pot stabili uşor numerele cuantice ale electronilor distinctivi ai elementelor, se sistematizează mai bine proprietăţile monotone şi periodice ale elementelor, este unicul tabel care explică periodicitatea secundară, explică bine poziţia lantanidelor şi actinidelor, prezintă multe avantaie didactico-metodice.

Studiul şi elaborarea acestui tabel al sistemului periodic, numit «simetric» de către autor, se caracterizează prin interesante interpretări originale.

★

Cercetătorii Institutului de chimie al Academiei Republicii Socialiste România, filiala Cluj au obţinut în ultimul timp o serie de realizări care constituie un sprijin pentru unităţile chimice productive. Astfel, la Combinatul chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» din Baia Mare se aplică o metodă gravimetrică de dozare a seleniului, a telurului şi a aurului în nămolurile anodice de la electroliza cuprului.

La Uzina chimico-metalurgică Zlatna, pe baza unui contract de colaborare tehnico-ştiinţifică, se aplică o metodă potenţiometrică de determinare a aurului din toate produsele fluxului tehnologic.

În cadrul aceluiaşi institut a fost elaborată o nouă metodă de formare a substanţelor din clasa azolinelor pentru industria de coloranţi şi sensibilizatori fotografici, iar pentru industria farmaceutică, metode perfecţionate de preparare a hormonilor steroizi. În colaborare cu cercetătorii Institutului de cercetări chimico-farmaceutice din Bucureşti s-au elaborat noi procedee de fabricare a pregnanolonei şi a cortexolonei — produşi intermediari în sinteza unor hormoni —, precum şi a acetatului de dezoxicorticosteronă. Metodele elaborate sînt aplicate la fabrica de medicamente «Terapia» din Cluj. Tot la această fabrică se află în curs, pe baza ultimelor documentări ştiinţifice asupra orientării diferite în spaţiu a componentelor moleculei, lucrări de îmbunătăţire substanţială a calităţii produsului cunoscut în ţara noastră sub denumirea de «Romergan».

La uzinele « Colorom » — Codlea, Regiunea Braşov, a fost construită o secţie pentru producerea sulfatului şi a sulfitului de sodiu, care a intrat în funcţiune. Înzestrată cu instalaţii moderne fabricate în ţară, secţia dispune de o capacitate de producţie de 4 000 t/an. Sulfatul şi sulfitul de sodiu au o largă utilizare în industria chimică, îndeosebi pentru obţinerea sulfurii de sodiu.

★

La Combinatul chimic — Borzeşti se execută lucrări de montaj pentru extinderea fabricii de hexacloran. Faţă de cea veche, noua instalaţie, proiectată de specialişti de la Institutul IPROCHIM, va avea un grad de automatizare mai ridicat, va fi înzestrată cu reactoare de mare capacitate şi va fi prevăzută cu mijloace de uscare a produsului, ceea ce va duce la reducerea procentului de umiditate a hexacloranului de la 8 la sub 1%. Prin intrarea în funcţiune a noii instalaţii, capacitatea de producţie a fabricii de hexacloran va creşte cu 120%.

Export de produse chimice din România

Medicamente româneşti expuse la Zagreb

În luna aprilie a avut loc la Zagreb expoziţia internaţională intitulată « Medicina şi tehnica medicală ». În cadrul acesteia a fost expus un sortiment bogat de preparate farmaceutice fabricate de către industria românească de medicamente. La expoziţie a participat un grup de specialişti ai Direcţiei generale a industriei de medicamente şi ai întreprinderii exportatoare „Chimimport"-Bucureşti. Publicul şi specialiştii din Iugoslavia au luat cunoştinţă cu interes despre realizările industriei noastre de medicamente şi despre posibilităţile noastre de export în acest domeniu.

Transport de produse chimice pe Dunăre

În ultimul timp se acordă o importanţă tot mai mare folosirii de şlepuri româneşti pentru transportul produselor chimice. Astfel, în luna aprilie s-au încărcat de la Regensburg pentru ţara noastră circa 450 t diferite produse chimice, între care: plastifianţi, acceleratori de vulcanizare, poliacetat de vinil, ferocromlignosulfonat, stearină şi cauciuc sintetic. De asemenea, la Linz s-au încărcat 500 t celuloză şi la Viena 125 t acid citric. Transportînd produsele cu şlepuri pe Dunăre, s-au realizat economii ce se ridică la echivalentul a circa 8 000 dolari. Se întrevăd perspective interesante şi pentru exportul de produse chimice româneşti cu şlepuri în special de la acei furnizori care se găsesc în apropierea Dunării, cum este, de exemplu, Combinatul de îngrăşăminte chimice-Turnu Măgurele.

Îngrăşăminte chimice

Nomenclatorul îngrăşămintelor chimice de export cuprinde în prezent trei îngrăşăminte azotoase (uree, azotat de amoniu şi sulfat de amoniu — ultimul pus la dispoziţia exportului de către industria cocsochimică) şi un îngrăşămînt cu fosfor (superfosfat granulat). Primul contract pentru exportul de azotat de amoniu a fost încheiat cu o firmă de specialitate din Franţa.
Livrările se efectuează pe cale maritimă, începînd cu lunile mai şi iunie.

Exporturi de acetonă

Contractele lunii aprilie pentru exportul de acetonă fabricată la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej au totalizat aproape 700 t.

Coloranţi

Recent au fost semnate noi contracte pentru export de coloranţi organici româneşti. Ultimele contracte prevăd livrarea de coloranţi în Iran şi în Siria.

Produse farmaceutice

În luna aprilie au fost vîndute la export cantităţi însemnate de produse farmaceutice româneşti. Astfel, cu firma Minexport din Hanoi, Republica Democrată Vietnam, au fost semnate contracte pentru livrări de antibiotice condiţionate (penicilină G, efitard şi streptomicină sulfat) şi de sulfatiazol substanţă. Firma sovietică Medexport din Moscova a achiziţionat din ţara noastră cloramfenicol în drajeuri şi clorură de calciu în fiole. Firma iugoslavă Hempro din Belgrad a achiziţionat ulei de vaselină cosmetic, iar în Republica Populară Democrată Coreeană a fost vîndută streptomicină sulfat condiţionată în flacoane. Alte medicamente româneşti au fost vîndute unor firme din R.F.G. şi Elveţia.

Export de produse chimice româneşti în Spania

În luna aprilie s-au încheiat primele contracte mai importante pentru livrări de produse chimice în Spania. Se livrează în baza acestor contracte tripolifosfat de sodiu şi fenol sintetic obţinut prin procedeul cumen de către Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

A II-a conferinţă internaţională „Cărbunele industrial şi grafitul"

Între 7 şi 9 aprilie 1965 a avut loc la Londra a II-a conferinţă internaţională « Cărbunele industrial şi grafitul », organizată de Societatea britanică de chimie industrială.
Conferinţa a discutat probleme legate de proprietăţile fizice şi chimice ale cărbunelui, inclusiv probleme de structură, de chimia suprafeţelor, reactivitate chimică, efecte de radiaţii. S-au prezentat, de asemenea, referate asupra procedeelor de obţinere şi asupra aplicaţiilor.

Al IX-lea Tîrg internaţional al tehnicii

Între 24 mai şi 2 iunie 1965 a avut loc la Belgrad al IX-lea Tîrg internaţional al tehnicii.
În cadrul tîrgului numeroase ţări au prezentat exponate din următoarele sectoare: industria chimică, industria constructoare de maşini, industria electrică şi electronică, industria metalelor feroase şi neferoase, prelucrarea metalelor, mecanică de precizie şi optică.
În cadrul tîrgului au fost prezentate, de asemenea, numeroase exponate realizate prin cooperarea a numeroase sectoare industriale. Un loc important a fost rezervat bunurilor de larg consum.
S-au bucurat de atenţia deosebită exponatele referitoare la automatizare şi mecanografie.
Numeroase ţări au prezentat în cadrul standurilor lor literatură tehnică.

Colocviu internaţional asupra proprietăţilor şi aplicaţiilor plasmei

Între 19 şi 21 iulie 1965 a avut loc la Moscova un colocviu internaţional asupra aplicaţiilor plasmei. Colocviul a avut ca temă: « Plasma în fază gazoasă omogenă la temperaturi superioare (2 500—3 000°K), în cadrul căreia există o ionizare de minimum 1—2% ».
Lucrările colectivului s-au desfăşurat în cadrul a trei secţiuni:
— proprietăţile plasmei: fizico-chimice, electromecanice, termodinamice, optice;
— metode experimentale de diagnostic (măsurarea temperaturilor, a densităţii, a compoziţiei, a instabilităţii);
— aplicaţii.

Simpozion internaţional asupra analizei termice

Între 13 şi 14 aprilie 1965 a avut loc la Institutul politehnic din Londra un simpozion internaţional asupra analizei termice.
Au participat numeroşi specialişti din diferite ţări. Printre participanţi menţionăm: prof. L. Erdely (Institutul politehnic-Budapesta), prof. P. D. Gavin (Universitatea din Akron — S.U.A.), De Guiochon (Institutul politehnic — Paris), dr. M. Harmelin (Laboratorul de cercetări microanalitice din Franţa), prof. W. W. Wendlant (Colegiul tehnologic din Texas).
În timpul simpozionului a fost deschisă o expoziţie de noi aparate pentru analiza termică.

A 18-a reuniune internaţională „Zilele apelor"

Între 1 şi 4 iunie 1965 a avut loc la Liège a 18-a reuniune internaţională « Zilele apelor ». În acest an reuniunea a avut ca temă « Uzina şi apa ».

Lucrările reuniunii s-au desfăşurat în patru secţii.
În cadrul secţiei « Integrarea uzinei în ciclul natural al apei » s-au prezentat următoarele referate:
— Folosirea industrială a marilor derivaţii naturale (canale).
— Folosirea industrială a apelor provenite din apeducte.
— Folosirea industrială a apelor saline superficiale sau subterane.
În cadrul secţiei « Tratamentul apelor naturale » s-au făcut următoarele comunicări:
— Tratamentul apelor naturale în industria chimică.
— Tratamentul apelor naturale în industria metalurgică.
— Tratamentul apelor în industria alimentară.
— Probleme hidraulice şi de întreţinere a circuitului apei (probleme fizice, chimice şi biologice).
În cadrul secţiei « Coroziunea în circuitul apei » s-au discutat următoarele referate:
— Măsuri generale de protecţie.
— Probleme speciale.
— Metode de control.
— Anticoroziunea (acoperiri metalice, materiale plastice, ciment — betoane).
În cadrul secţiei « Probleme de recuperare a apei » s-au prezentat următoarele referate:
— Epurarea apei.
— Diluţia.
— Reîntoarcerea marilor volume de apă în circuitul natural.

Conferinţa internaţională asupra difuziei cu unghi redus a razelor X

Între 24 şi 26 iunie 1965 a avut loc la Siracuza, în S.U.A., Conferinţa internaţională asupra difuziei cu unghi redus a razelor X.
La conferinţă s-au prezentat comunicări cu privire la ultimele perfecţionări ale acestei tehnici.

A V-a conferinţă asupra pământurilor rare

Între 30 august şi 1 septembrie 1965 va avea loc în oraşul Ames, Statul Iowa — S.U.A., a V-a conferinţă asupra pământurilor rare.
Conferinţa va discuta probleme de chimie, fizică şi metalurgia pământurilor rare. De asemenea, se vor prezenta referate asupra compuşilor şi a aliajelor pământurilor rare.

Al II-lea Congres internaţional asupra aerosolilor

Între 21 şi 26 septembrie 1965 va avea loc la Milano al V-lea Congres internaţional asupra aerosolilor. Congresul, organizat de Federaţia europeană pentru aerosoli, va examina diverse aspecte ale tehnicii aerosolilor în diferite sectoare industriale.
La congres vor participa peste 1 000 de delegaţi din numeroase ţări.

« Zilele internaţionale » pentru studiul oxidării metalelor

Societatea belgiană de studii, cercetări şi aplicaţii industriale, organizează între 6 şi 8 octombrie 1965, la Bruxelles, simpozionul « Zilele internaţionale pentru studiul oxidării metalelor ».
Simpozionul, care are un caracter ştiinţific, tehnic şi economic, va fi consacrat problemelor de oxidare a metalelor la temperaturi înalte în mediu gazos, precum şi celor de oxidare a metalelor datorită apei şi vaporilor de apă la presiuni înalte.

A doua consfătuire unională asupra mijloacelor chimice de protecţia plantelor

Între 18 şi 21 noiembrie 1964 a avut loc la Kiev a II-a Consfătuire unională asupra mijloacelor chimice de protecţia plantelor, organizată de Societatea unională de chimie « D. I. Mendeleev » în colaborare cu Comitetul de Stat pentru Coordonarea Cercetărilor Ştiinţifice, Comitetul de Stat pentru Industria Chimică de pe lîngă Comisia de Stat a Planificării a U.R.S.S., Academia de Ştiinţe a U.R.S.S., Ministerul Agriculturii al U.R.S.S., Comisia de Stat pentru Produse Fitofarmaceutice şi filiala R. S. S. Ucrainiene a Societăţii unionale de chimie « D. I. Mendeleev ».
La consfătuire au participat aproape 500 de specialişti din industria chimică, agricultură, sănătatea publică, Academia de Ştiinţe a U.R.S.S. şi Academiile de Ştiinţe republicane. Lucrările consfătuirii s-au desfăşurat în şedinţe plenare şi în şase secţii de specialitate. S-au prezentat şi dezbătut 180 de referate şi comunicări.
În cadrul şedinţelor plenare s-au prezentat opt rapoarte cu următoarele subiecte: « Planul producţiei şi dezvoltarea industriei de produse fitofarmaceutice » (V. N. Antonov), « Condiţiile cerute de agricultură pentru produse fitofarmaceutice » (V. V. Kosov), « Necesarul de produse fitofarmaceutice pentru agricultură » (V. S. Ciuvahin), « Principalele direcţii de cercetare ale institutelor de cercetări agricole în domeniul produselor fitofarmaceutice » (I. M. Poliakov »), « Principalele orientări ale lucrărilor de descoperire şi elaborare a mijloacelor chimice de protecţia plantelor » (N. N. Melnikov), « Principalele sarcini în domeniul cercetărilor asupra igienii muncii la aplicarea produselor fitofarmaceutice şi a studierii reziduurilor lor toxice în alimente şi furaje » (L. I. Medved), « Problemele construcţiei de aparatură chimică în legătură cu proiectarea uzinelor de produse fitofarmaceutice » (G. G. Vilson) şi « Stadiul actual şi perspectivele dezvoltării metodei aviochimice de protecţia plantelor » (G. G. Starostin).
În secţia de tehnologie s-au prezentat circa 30 de referate privind tehnologia insecticidelor, fungicidelor, ierbicidelor şi defolianţilor, a produşilor intermediari, precum şi tehnologia de condiţionare şi metodele de analiză a preparatelor finite. Dintre aceste referate se pot menţiona cele referitoare la obţinerea sevinului (N. N. Iuhtin şi colaboratorii), a butifosului — un nou defoliant eficace (E. G. Bondarenko şi colaboratorii), a unor noi insecticide organofosforice — metilnitrofos, acetofos şi metilacetofos (I. A. Mandelbaum şi colaboratorii), tehnologia preparatelor granulate (S. M. Şogam, şi I. L. Egorova), a pulberilor umectabile şi concentratelor emulsionabile (S. F. Bezuglii şi colaboratorii) etc. În secţia « Elaborarea de noi pesticide eficace » s-au prezentat 27 de referate, consacrate în special derivaţilor acizilor fosforici, dintre care menţionăm: « Polialchilenglicolditiofosfaţii — insecticide polimere » (A. N. Pudovik, R. A. Cerkasov), « Obţinerea dialchilfosfaţilor, fosfaţilor, tiofosfaţilor şi ditiofosfaţilor micşti » (P. G. Zaks şi colaboratorii), « Sinteza amidelor mixte şi a hidrazidelor acidului tiofosforic » (I. A. Mandelbaum şi colaboratorii) etc. O atenţie deosebită s-a acordat găsirii de noi ierbicide din clasa formamidelor (I. I. Aliev şi colaboratorii), piridazinei (G. A. Ghiller, L. I. Avat), uracilului (V. I. Gunar, S. I. Zavialov) azometinelor (A. F. Speier şi colaboratorii), precum şi unor fungicide şi bactericide active din seria derivaţilor organoarsenici (şcoala lui A. E. Arbuzov din Kazan), a compuşilor heterociclici cu azot (N. S. Turaev, E. G. Novikov) etc. În secţia pentru insecticide şi acaricide s-au prezentat peste 40 de referate, consacrate metodei chimice de combatere a dăunătorilor pe diverse culturi, precum şi formelor noi de condiţionare a insecticidelor. Deosebit de interesante au fost comunicările privind combaterea tetranichidelor în livezi (N. I. Petruşeva), culturi citrice (P. I. Mitrofanov) şi viticultură (G. I. Marecek). S-au prezentat, de asemenea, lucrări privind noile zoocide pe bază de produse organofosforice şi derivaţi ai indandionei.
În secţia de încercare a fungicidelor, comunicările au abordat problema produselor pentru combaterea unor viroze periculoase ale culturilor agricole (bumbac, porumb, păstăioase, sfeclă de zahăr, legume) cu ajutorul carbationului (Z. I. Kolesnik, S. Kuziev ş.a.). Dintre fungicidele noi s-a acordat o deosebită atenţie derivaţilor acidului carbamic, oxichinolinei şi dipiridilului, precum şi acizilor halogenfumarici.
În secţia de ierbicide s-a discutat aplicarea derivaţilor triazinici, ureici, IPC, endotal, rando etc., la diverse culturi. O serie de referate au tratat problema noilor defolianţi organofosforici pentru bumbac şi alte culturi (T. A. Babaev ş.a.).
În secţia de igiena muncii şi studiul reziduurilor toxice s-a remarcat în mod special referatul lui I. S. Kogan şi colaboratorii privind « Toxicitatea selectivă a insecticidelor organofosforice ».

Conferinţa a adoptat o rezoluţie finală conţinînd importante recomandări asupra orientării cercetărilor în domeniul produselor fitofarmaceutice, legate de noi preparate de mare eficacitate şi cu toxicitate redusă pentru plantele tratate, oameni şi animale cu sînge cald, studiul rezistenţei dăunătorilor, al sinergismului şi antagonismului preparatelor, combinarea metodei chimice şi microbiologice de combatere a dăunătorilor, precum şi cercetarea mecanismului de acţiune şi al metabolismului pesticidelor în organismul animal şi vegetal, condiţie indispensabilă pentru sinteza dirijată de noi preparate selective.

documentare

Procese şi aparate

Măsurători de profile de viteză în filme lichide. Cu o tehnică adecvată, s-au efectuat măsurători de profile de viteză, în vederea obţinerii de date pentru filme lichide în regim laminar şi turbulent. Rezultatele pentru curgerea laminară sînt corelate de relaţia lui Nusselt, iar cele în regim turbulent, prin folosirea profilului universal de viteză cu o dependenţă parametrică de numărul lui Reynolds.

Atkinson, B. şi Caruthers, P. A. Trans. Instn. Chem. Engrs. (London), **43**, nr. 2, febr. 1965, p. 33–39.

Aparat pentru analiza automată de sedimentare a pulberilor şi suspensiilor (autosedimentometru). A fost construit un aparat care, pe baza variaţiei presiunii hidrostatice a unei coloane de suspensie, permite determinarea cantităţii de particule decantate şi depuse din suspensia respectivă. Pentru determinarea compoziţiei granulometrice a suspensiei se aplică următoarea formulă, valabilă pentru sedimentarea particulelor solide într-un lichid liniştit:

$$P = \frac{q}{Q} - \frac{t}{Q}\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\ 100\%,$$

în care:

- P este procentul de particule de o anumită dimensiune în suspensia iniţială;
- t — timpul de sedimentare totală a particulelor date pe o înălţime H;
- q — cantitatea totală a particulelor sedimentate, în intervalul de timp t, pe o înălţime H;
- Q — cantitatea totală de particule din suspensie.

Încercările industriale au confirmat precizia suficientă a aparatului.

Konovalov, V. L. şi Bobrik, B. M. Ţvetn. Metallî, **38**, nr. 3 mart. 1965, p. 22–24.

Viscozimetru de torsiune îmbunătăţit pentru studii de polimeri. Se descrie un viscozimetru tip pendul, de torsiune, pentru determinarea viscozităţii dinamice şi a modulului dinamic al polimerilor solizi şi lichizi. Temperatura probei este controlată automat, între −80 şi +100°C, cu o precizie sub 1°C. Sînt posibile oscilaţii forţate ale pendulului la frecvenţe de la 3.10^{-6} la 3 cps sau mai înalte, precum şi alte tipuri de oscilaţii. Pentru măsurarea unghiurilor se foloseşte un sistem fotoelectric Refractosyn extrem de sensibil (<1″) şi de stabil, iar pentru controlul temperaturii, un sistem termoelectric care elimină fluidele în mişcare inducînd vibraţii.

Forgacs, R. L. Rev. Sci. Instr, **36**, nr. 3. mart. 1965, p. 307–313.

Purificarea 2,3-dimetilbutadienei-1,3 prin topire zonală. Purificarea avansată a dienelor conjugate prin metodele uzuale întîmpină dificultăţi din cauza polimerizării care are loc la temperaturi ridicate. În cazul 2,3-dimetilbutadienei-1,3, cînd se poate aplica metoda distilării fracţionate fără a avea loc pierderi mari prin polimerizarea produsului, nu se obţine o puritate mai mare de 99,4%. Puritatea de 99,8% obţinută prin intermediul sulfonei respective nu este încă suficientă.

Pentru obţinerea unor purităţi de cel puţin 99,98%, necesare proceselor de polimerizare stereospecifică, s-au folosit metode prin topire zonală, construindu-se în acest scop a aparatură specială, care permite utilizarea unor temperaturi foarte scăzute. În vederea obţinerii unor rezultate optime prin această metodă, s-a studiat influenţa mai multor factori, ca: viteza de trecere a monomerului, gradientul de temperatură dintre centrul zonei calde şi cel al zonei reci şi puritatea iniţială a produsului. Studiul efectuat a demonstrat că prin folosirea unor zone suplimentare se atinge o puritate-limită după un anumit număr de treceri. Această puritate corespunde concentraţiei teoretice maxime deduse prin calcul.

Se propune utilizarea acestei metode şi pentru alte diene conjugate.

Kieffer, R. Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, mart. 1965, p. 633–636.

Reactoare catalitice cu pat «în jet» cu alimentare continuă şi pulsatorie. S-a cercetat, din punctul de vedere al dinamicii fluidelor şi al eficacităţii reacţiei catalitice, efectul provocat de alimentarea pulsatorie cu gaze a reactoarelor cu pat de catalizator. S-a experimentat descompunerea ozonului într-un reactor cu catalizator din oxid de fier. Experienţele au confirmat previziunile teoretice relative la creşterea eficacităţii reacţiei în cazul unei alimentări cu pulsaţii. Se dă schema instalaţiei de laborator.

Volficelli, G. Ingegn. Chim. Ital., **1**, nr. 2, mart.–apr. 1965, p. 37–43.

Măsurarea tensiunilor de vapori la temperaturi înalte

Grislain, B. Bull. Soc. Chim. France, nr. 3, mart. 1965, p. 879–887.

Densimetru automat pentru lichide

Kuzmenkov, L. N., Kondratenko, M. I. şi Pavlinkevici, T. M. Zavodsk. Lab., **31**, nr. 3, mart. 1965, p. 382–383.

Chimie fizică

Anhidrida acetică ca dizolvant polar. II. Natura soluţiilor de acizi protonici în anhidridă acetică. Măsurătorile de conductibilitate, de densitate, de viscozitate efectuate asupra unor soluţii de acizi protonici (acizii fluorsulfuric, clorsulfuric, *p*-toluensulfuric, tricloracetic şi monocloracetic) în anhidridă acetică au dovedit formarea unor compuşi de adiţie a acestor acizi cu anhidrida acetică, în raport molar 1:1, respectiv 1:2. Aceşti compuşi au conductibilitatea specifică mai mare decît componentele pure, şi deci au o natură mai puternic ionică. Compusului de adiţie în raport molar 1:1 i se atribuie structura $(CH_3-CO)_2O.HX$, ionizînd după ecuaţia $(CH_3-CO)_2O.HX \rightleftarrows [(CH_3-CO)_2OH]^+ + X^-$. Compusul de adiţie în raport molar 1:2 pare să fie format prin solvatarea unuia dintre aceşti ioni. Pe baza măsurătorilor de conductibilitate specifică s-au putut înşirui acizii protonici în ordinea tăriei lor ionice. De asemenea, s-au efectuat titrări (conductometrice, potenţiometrice şi cu indicatori) de neutralizare acid — bază între acizii fluorsulfuric şi sulfuric cu diferite baze organice în anhidridă acetică.

Paul, R. C., Malhotra, K. C. şi Khanna, K. C. Indian J. Chem., **3**, nr. 2, febr. 1965, p. 63–68.

Echilibrul de faze la sistemul policlorură de vinil — tetrahidrofuran — apă. Măsurîndu-se gradul de precipitare prin adăugare de apă la soluţii de fracţiuni de policlorură de vinil în tetrahidrofuran, s-a constatat că acesta depinde de concentraţia şi de gradul de polimerizare a policlorurii de vinil, precum şi de temperatură. De asemenea, s-au determinat volumele relative, concentraţiile polimerului şi compoziţiile dizolvant — agent de precipitare ale fazelor sol şi gel în echilibru. Echilibrul de faze al sistemului PVC — THF — H_2O este descris de ecuaţia generală: $c_s/c_g = \lambda e^{P^n(A_t - B\gamma)}$ stabilită de Schulz pe baza legii repartiţiei unui solut macromolecular între faze nemiscibile, c_s şi c_g fiind concentraţiile polimerului în faza sol şi faza gel, P — gradul de polimerizare, γ — fracţiunea de volum de agent de precipitare, λ, n şi B—constante şi A — o funcţie de temperatură. Pentru sistemul examinat, parametrii care compun ecuaţia generală au valorile: $\lambda = 2$, $n = 0{,}6$; $B = 2{,}22$; $A_T = 0{,}217 + 8{,}03.10^{-4}\ T$, unde T reprezintă temperatura, în °C.

Talamini, G. şi Vidotto, G. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 3, mart. 1965, p. 270–275.

Solubilitatea difluormonoclormetanului (Freon-22) în dibutilftalat la diferite temperaturi şi presiuni. Studiul solubilităţii freonilor, folosiţi ca agenţi de răcire, în absorbanţi cu punct de fierbere mare prezintă un deosebit interes teoretic şi practic.
Determinarea solubilităţii difluormonoclormetanului, unul dintre cei mai utilizaţi agenţi de răcire pentru agregate frigorifice, s-a efectuat într-o instalaţie simplă termostatată, în care elementul principal îl constituie un cilindru de oţel cu o capacitate de 128,7 cm^3, prevăzut cu capac, agitator cu motor, manometru şi două ventile. Variaţia condiţiilor de solubilizare în dibutilftalat între 25 şi 75 °C şi presiuni de pînă la 20 ata a permis să se stabilească că solubilitatea freonului-22 în dizolvantul amintit este redată de ecuaţia $\lambda = A + B.\ a$, în care λ reprezintă coeficientul de activitate, a—activitatea dizolvantului, iar A şi B — constante la temperatura dată.
Pe baza datelor obţinute s-au determinat căldurile diferenţiale de dizolvare a difluorclormetanului în dibutilftalat la diferite concentraţii ale soluţiei.

Seliverstov, V. M. J. Prikl. Him., **38**, nr. 4, apr. 1965, p. 905—910.

Spectrele de vibraţie ale hidrocarburilor nesaturate. XIII. Calculul şi interpretarea spectrelor de vibraţie ale *trans*-1,3-butadienei şi *trans*-1,3-hexadeuterobutadienei. Pe baza datelor experimentale amplu prezentate ale spectrului de vibraţie al *trans*-1,3-butadienei -d_6, s-a precizat sistemul de coeficienţi de forţă pentru *trans*-1,2-butadienă. Se prezintă calculul frecvenţelor şi formelor de bază ale vibraţiilor normale ale *trans*-1,3-butadienei şi *trans*-1,3-hexadeuterobutadienei, dîndu-se şi interpretarea spectrelor de dispersie combinată şi de absorbţie în infraroşu. Se dau distanţele C=C (1,337 Å) şi C—C (1,483 Å) din butadienă.

Tarasova, N. V. şi Sverdlov. Opt. Spektroskopia, **18**, nr. 4, apr. 1965, p. 587.

Determinarea căldurii de formare şi a constantei de disociere a compuşilor moleculari prin metoda titrării calorimetrice. S-a folosit titrarea calorimetrică pentru cercetarea proceselor de formare a compuşilor moleculari de diferite tipuri: complecşi donor—acceptor, complecşi π, compuşi moleculari cu legături de hidrogen etc. În acest mod se determină căldurile de formare şi constantele de echilibru ale complecşilor: $(C_4H_9)_2S.J_2$ ($\Delta H = -8{,}2$ kcal/mol; $K_{25}^{\circ} = 2{,}6.10^{-3}$ mol/l); $C_5H_5N.J_2$ ($\Delta H = -6{,}0$ kcal/mol; $K_{25}^{\circ} = 2{,}5.10^{-3}$ mol/l) etc. Efectul termic variază cu dizolvantul, pentru reacţia $C_5H_5N + J_2 \rightleftharpoons C_5H_5N.J_2$, fiind de 8,2 kcal/mol în octan şi de — 2,3 kcal/mol în tetrahidrofuran. Pe baza metodei şi cu ajutorul aparatului descris se pot determina şi efecte în diverse eterofaze, în studiul catalizei eterogene.

Goldstein, I. P., Gurianova, E. N. şi Karpovici, I. R. J. Fiz. Him., **39**, nr. 4, apr. 1965, p. 932—937.

O procedură simplificată pentru analiza spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară complexe. II. Analiza trifluorbenzenului simetric, sistemul *AA'A''XX'X''*

Jones, R. G., Hirst, R. C. şi Bernstein, H. J. Can. J. Chem., **43**, nr. 3, mart. 1965, p. 683—699.

Echilibre în acid acetic: constanta de asociere ionică a perclorat-ului de oxoniu, constanta de echilibru acid—bază a acetatului de oxoniu şi constanta de autoprotoliză a acidului acetic la 105,7°C

Martin, R.J.L. Australian J. Chem., **18**, nr. 3, mart. 1965, p. 321—328.

Calcularea tensiunii vaporilor saturaţi ai sistemelor binare cu interacţiune chimică între componente în vapori

Iarîm-Agaev, N. L. J. Fiz. Him., **39**, nr. 3, mart. 1965, p. 651—656.

Cataliză

Dicobaltooctacarbonilul folosit drept catalizator pentru reacţia de hidrosilare a olefinelor. Se cunosc proprietăţile catalitice ale dicobaltooctacarbonilului pentru reacţia de hidroformilare a olefinelor. Folosindu-se acest carbonil al cobaltului s-a reuşit să se adiţioneze o serie de hidruri ale siliciului la compuşi olefinici. Această reacţie poate fi realizată sub atmosferă de azot, la presiune normală. În aceste condiţii, temperatura trebuie menţinută sub 60°C, din cauza instabilităţii termice a catalizatorului. Datorită activităţii mari a acesteia reacţia poate fi efectuată chiar la 0°C. Cu o concentraţie de catalizator de aproximativ 0,001 μ s-a reuşit adiţia trimetoxi-, trietil- şi fenildiclorsilanului la octena-1, obţinîndu-se, cu randamente bune, derivaţii respectivi ai acestor olefine.
Pe baza reacţiei dintre hidrurile de siliciu şi dicobaltooctacarbonilul, în absenţa olefinei, s-a reuşit să se lămurească mecanismul acestui proces catalitic, în care apare drept fază intermediară hidrocarbonilul de cobalt, în urma scindării homolitice a hidrurii de siliciu.

Harrod, J. F. şi Chalk, A. J. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 5, mart. 1965, p. 1 133.

Cracarea catalitică a hexadecanului. Efectul impurităţilor, olefinelor şi aburului. La temperaturi joase (343—399°C) şi în absenţa urmelor de olefine sau a impurităţilor, cracarea hexadecanului pe silice-alumină are o perioadă de inducţie în care are loc reacţia pe locurile acide Lewis, pînă ce produsele olefinice activează locurile acide Bronsted. La temperaturi mai înalte (482°C), olefinele termice acţionează ca iniţiatori. Cracarea hexadecanului este autocatalizată de olefine, viteza de cracare fiind constantă pînă la conversii de 50%, deşi vitezele iniţiale sînt de ordinul 1. La adiţia de l-octenă, viteza de cracare este maximă la circa 20%, peste care scade, datorită competiţiei la adsorbţia hexadecanului. Diluarea cu abur reduce viteza iniţială de caracare, dar la conversii înalte măreşte viteza de cracare, probabil prin reducerea chemosorbţiei produselor de reacţie.

Pansing, W. F. J. Phys. Chem., **69**, nr. 2, febr. 1965, p. 392—398.

Influenţa tratamentului prealabil asupra activităţii catalizatorului de fier în reacţia de hidrogenare a oxidului de carbon cu vapori de apă. Cercetîndu-se rolul tratamentului prealabil asupra activităţii catalizatorului de fier în procesul de sinteză a compuşilor organici din CO şi H_2, s-a stabilit că acest catalizator, după reducere cu hidrogen, se dezactivează chiar în fazele iniţiale ale procesului, conform reacţiei: $Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$.
Dezactivarea catalizatorului poate fi preîntîmpinată prin tratarea catalizatorului proaspăt redus cu oxid de carbon la 200°C. Se presupune că tratamentul cu oxid de carbon efectuat asupra catalizatorului proaspăt redus duce la formarea unui strat protector de oxid de carbon care inhibează acţiunea dezactivantă a vaporilor de apă.

Wolski, W., Gilewicz, J., Politańska, U. şi Gut, W. Przemysl Chem., **44**, nr. 3, mart. 1965, p. 135—138.

Cracarea catalitică a *n*-hexadecanului. IV. Formarea şi comportarea hidrocarburilor aromatice pe catalizatorul de silice-alumină. Cînd *n*-hexadecanul pur este cracat catalitic pe un catalizator de silice-alumină se obţine un amestec complex de hidrocarburi. Cu ajutorul metodei diferenţierii substanţelor cu atomi marcaţi se analizează o serie de reacţii secundare care au loc la trecerea *n*-hexadecanului, la 372°C, peste catalizatorul amintit, într-un reactor integral, folosindu-se ca diluant heliul. În modul acesta s-au stabilit reacţiile care au loc în aceste condiţii cu o serie de produse primare ale catalizei (etilenă, propilenă, propan, pentenă-1, *n*-heptan, *n*-decan, benzen şi toluen), marcaţi cu C-14.
Parafinele inferioare sînt aproape complet inactive în aceste condiţii, reactivitatea lor crescînd oarecum o dată cu masa lor moleculară. În schimb, olefinele, mai ales cele cu peste doi atomi de carbon sînt supuse unor reacţii intense de alchilare, izomerizare, polimerizare şi cracare. Atît propilena, cît şi pentena-l participă la formarea tuturor hidrocarburilor aromatice obţinute ca produse finale de reacţie. Este interesant de remarcat că numai o mică parte din hidrocarburile aromatice alchilate se formează prin alchilarea directă a benzenului sau toluenului. O excepţie izolată o constituie formarea cumenului, prin alchilarea directă a benzenului cu propilenă.

Hightower, J. W. şi Emmett, P. H. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 5, mart. 1965, p. 939—949.

Reacţia fenolului cu 2-clorpropilena în prezenţa catalizatorilor Friedel-Crafts. S-a studiat reacţia fenolului cu 2-clorpropilena în scopul obţinerii difenilolpropanului. Experienţele efectuate cu BF_3, $(C_2H_5)_2O:DF_3$ şi $AlCl_3$ au arătat că fluorura de bor este catalizatorul cel mai activ. La o concentraţie a BF_3 de 2,5% în raport cu greutatea

fenolului, randamentul difenilolpropanului atinge 96%. La concentrații mari de BF_3, reacția este sensibilă la influența temperaturii.
Cu $(C_2H_5)_2O$: BF_3, randamentul maxim de difenilolpropan este de 70% (la concentrații ale catalizatorului de 10%).
$AlCl_3$ anhidră catalizează reacția în sensul polimerizării *p*-izopropilfenolului format intermediar și nu este indicată drept catalizator.

Novohatka, D. A., Matiușenski, B. V. și Tiurina, M. K. J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 2, mart.—apr. 1965, p. 240.

Variația activității catalizatorului oxid de crom—alumină în procesul de dehidrogenare a butanului. În procesul de dehidrogenare a butanului pentru obținerea butadienei, studiul activității catalizatorului de oxid de crom—alumină prezintă o importanță majoră pentru desfășurarea întregului proces. Efectuîndu-se lucrarea pe o instalație continuă cu catalizatorul în strat fluidizat, s-a constatat că activitatea acestui catalizator înregistrează o perioadă inițială de creștere, atingînd după 3—12 min o valoare maximă, pentru a scădea ulterior. Descreșterea este cu atît mai rapidă cu cît viteza spațială a reactantului este mai mare.
Paralel cu activitatea catalizatorului a fost stabilită viteza reacției principale de formare a butilenelor și a unor reacții secundare, ca cea de formare a butadienei, hidrocarburilor C_3 și C_2, metanului și cărbunelui, în funcție de timpul de contact. Este interesant de remarcat faptul că viteza de depunere de cărbune pe catalizator este direct proporțională cu viteza de conversie a butanului. Complexul activ care se formează pe suprafața catalizatorului duce la formarea butilenei, care se desoarbe imediat după formare, și a produselor de dehidrogenare mai înaintată a butanului, printre care și cărbunele, care rămîne depus pe suprafața catalizatorului.

Șendrik, M. N., Boreskov, G. K. și Kiriliuk, L. M. Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 2, mart.—apr. 1965, p. 313—319.

Studiul catalizatorilor de vanadiu pentru oxidarea naftalinei. Pe scară industrială, anhidrida ftalică se obține prin oxidarea naftalinei, pe bază de catalizatori de vanadiu. S-a constatat că selectivitatea catalizatorului de vanadiu, în a cărui compoziție intră sulfatul de vanadil și sulfatul de potasiu depuși pe silicagel, este cu 20% mai mare decît cea a catalizatorului pe bază de pentaoxid de vanadiu. Pentru a explica acest fenomen s-a studiat influența fiecăruia dintre componente asupra activității catalizatorului în reacția de obținere a anhidridei ftalice.
Rezultatele cele mai interesante au fost obținute la studiul influenței sulfatului de vanadil. Dacă acesta, ca atare, nu prezintă nici o activitate în reacția sus-amintită, cînd intră însă în compoziția catalizatorului, pe lîngă oxizii inferiori de vanadiu, obținuți prin descompunerea parțială a sulfatului de vanadil la temperaturi înalte, activitatea și selectivitatea catalizatorului cresc simțitor. Din această cauză, catalizatorul obținut prin saturarea silicagelului cu o soluție de metavanadat de amoniu, care se descompune integral în pentaoxid de vanadiu, prezintă o selectivitate mai mică.

Volfson, V. I. și Ganiuk, L. N. Kinetika i Karaliz, **6**, nr. 2, mart.—apr. 1965, p. 306—312.

Deshidratarea etanolului pe alumine de diferite suprafețe specifice

Hade, W. H., Teranishi, S. și Durham, J. L. J. Phys. Chem., **69**, nr. 2, febr. 1965, p. 590—595.

Cinetică

Cinetica epoxidării catalizate de fosfat a stirenului cu un amestec de nitril și apă oxigenată. Un amestec metanolic apos de nitril și apă oxigenată poate oxida stirenul în prezență de fosfat alcalin, formînd epoxid, cu randament ridicat (circa 95%). Epoxidarea, catalizată de fosfat, a stirenilor cu amestec de nitril și apă oxigenată, în metanol 75%, satisface cineticile de ordinul trei, fiind de ordinul unu în nitril, apă oxigenată și stiren. Viteza de reacție rămîne practic constantă cînd variază *p*H-ul, dar crește o dată cu polaritatea mediului. Energia de activare este de 6—8 kcal/mol^{-1}, iar entropia de activare -50 μ.e. Introducerea unor grupe atrăgătoare de electroni în benzonitril mărește viteza de reacție, valoarea ρ a lui Hammett fiind de 0,57, în timp ce substituenții în stiren produc un efect contrar, dînd o valoare ρ de $-0,51$. Aceste rezultate sugerează că acidul peroxicarboimidic format intermediar, prin echilibrul mobil dintre nitril și ionul de hidroperoxid, este stabilizat printr-o legătură de hidrogen intermoleculară cu dianionul fosfat, care este nucleofil. Aceste specii contribuie mai ales la epoxidarea stirenului în etapa următoare a reacției, determinată de viteză. A fost studiată de asemenea reacția nitrililor cu apă oxigenată în prezență de borat, pentru a fi comparată cu cea în prezență de fosfat.

Ogata, Y. și Sawaki, Y. Bull. Soc. Chem. Japan, **38**, nr. 2, febr. 1965, p. 194—199.

Reacțiile radicalului etil. IV. Adiția la monomeri vinilici. Studiul efectului structurii asupra reactivității monoolefinelor la adiția radicalului etil a fost extins la monomeri vinilici de tipul $CH_2 = CHR$, astfel aleși încît să fie incluse diferite combinări ale valorilor Q și e. S-au măsurat parametrii Arrhenius pentru adiția radicalului etil la acești monomeri. S-a constatat un domeniu larg de reactivitate, datorit variației energiei de activare, de la 3,4 $\pm$ 0,4 kcal/mol la acrilonitril, de la 6,9 $\pm$ 0,5 kcal/mol la acetat de vinil. Valorile factorilor preexponențiali nu prezintă variații sensibile, dovedind o uniformitate a condițiilor sterice la locul atacului radicalic. Constanta de viteză pentru adiția radicalului etil este considerată sau o alternativă acceptabilă la parametrul de copolimerizare, sau un indice de reactivitate intrinsecă a unui monomer la o temperatură dată.

James, D. G. L. și Mac Callum, D. Can. J. Chem., **43**, nr. 3, mart. 1965, p. 633—639.

Reactivitatea unor monoorganosilani față de acizii monocarboxilici. Reacția dintre monoorganosilani și acizii monocarboxilici are loc într-o serie de dizolvanți bazici, ca piridina, dietilanilina sau formamida, fără catalizatori, prin substituția celor trei atomi de hidrogen legați de siliciu.
S-au determinat constantele de viteză ale celor trei reacții consecutive de substituție a atomilor de hidrogen ai silanilor și energiile de activare corespunzătoare, pentru o serie de silani, ca: fenol-, clorfenil- și butilsilan, folosindu-se drept cea de-a doua componentă a reacției acizii cloracetic, nitrobenzoic, benzoic, acrilic, acetic și propionic. Pe baza datelor obținute s-a determinat mecanismul acestei reacții, ca fiind o substituție nucleofilă de tipul SN2, etapa determinantă fiind atacul anionului acidului asupra silanului.
Folosirea celor trei silani amintiți a permis stabilirea influenței substituentului organic asupra reactivității legăturii Si-H.

Reikfeld, V. O. și Prohorova, V. A. J. Obsc. Him., **35**, nr. 4, apr. 1965, p. 693—697.

Cinetica hidrocracării termice a crezolilor. Hidrocracarea termică a *o*- și *p*-crezolului în intervalul de temperatură 580—700°C și la presiuni de pînă la 30 at, cu rapoarte hidrogen/crezol de la 0,8 la 4,0, în sistem continuu, duce în special la toluen și fenol (produse primare) și benzen (produs secundar). În produsul din *o*-crezol apar mici cantități de 2,6-xilenol.
În prezența excesului de hidrogen, reacția este de ordinul 1 față de crezol și de ordinul 0,5 față de hidrogen. Cînd raportul hidrogen/crezol scade sub 1, produsele devin mai complexe (bifenil, dimetilbifenil, dihidroxibifenil), ordinul total de reacție depărtîndu-se de 1,5. În prezența azotului, în condiții de cracare termică, reacția este de ordinul 1.

Davies, G. A. și Long, R. J. Appl. Chem., **15**, nr. 3, mart. 1965, p. 117—127.

Mecanismul și cinetica polimerizării stirenului în prezența peroxidului polimer al acidului pimelic. La polimerizarea în masă sau în soluție benzenică a stirenului, cu inițiere cu peroxid polimer al acidului pimelic (89—94% oxigen activ), ordinul reacției față de inițiator ($5,5.10^{-4}$— 0,3 mol/l) este egal sau mai mic decît 0,5 și depinde de concentrația monomerului. Ordinul reacției față de monomer este puțin mai mare decît 1. Lanțurile de reacții se dezactivează sub acțiunea radicalilor primari formați prin descompunerea termică a moleculelor de inițiator. Au loc reacții de transfer prin molecule de peroxizi. Spre deosebire de inițiatorii uzuali de masă moleculară mică, este posibil transferul-lanț prin legăturile peroxidice după un mecanism intramolecular.

Tvetkov, N. S. și Beleșkaia, E. S. Ukr. Him. J., **31**, nr. 4, apr. 1965, p. 387—392.

Cinetica reacției de acetalizare a polivinil alcoolului cu aldehidele alifatice în soluții apoase. După ce s-a studiat cinetica reacției de formare a poliacetalului de vinil din polivinil alcool și aldehidă formică, a fost dedusă ecuația cinetică pentru această reacție în mediu apos omogen. Aplicabilitatea ecuației a fost verificată și pentru o serie de alte aldehide alifatice (acetică, propionică și butirică). De asemenea s-a determinat și valoarea energiei de activare a acestor reacții din relația care exprimă variația constantei de viteză în raport cu temperatura.
S-a stabilit că formarea acetalilor respectivi cu aldehidele amintite, în prezența acidului sulfuric, satisface aceleași ecuații cinetice ca și în cazul aldehidei formice, energia de activare a acestor reacții, $E = 14{,}7$ kcal/mol, fiind însă mai mică decît în cazul reacției cu formaldehida ($E = 17{,}4$ kcal/mol). Se explică această diferență printr-o valoare mai mică a dipolmomentului aldehidei formice și a energiei de adiție a protonului la această aldehidă în comparație cu celelalte aldehide.
Kormanovskaia, G. N. și Vlodaveț, I. N. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1965, p. 737–740.

Despre cinetica și mecanismul de descompunere termică a sulfaților de fier

Nemecek, J., Pekarek, P. Chem. Průmysl. **15** (40), nr. 3, mart. 1965, p. 132–137.

Cinetica descompunerii radicalilor liberi sub influența radiațiilor ionizante

Tihomirov, L. A. și Buben, N. I. Kinetika i Kataliz, **6**, nr. 2, mart.–apr. 1965, p. 329–331.

Chimie anorganică

Procese hidrotermale. III. Sinteza unor sulfosăruri derivate de la sulfură de argint și sulfuri de antimoniu. Cercetările asupra sintezei pe cale hidrotermală a unor sulfuri și sulfosăruri au fost extinse asupra unor sulfosăruri derivate de la sulfură de argint și sulfuri de antiomoniu. S-a studiat pe cale hidrotermală și termică sistemul $Ag_2S-Sb_2S_3$ S-a constatat formarea pirargiritului, $3Ag_2S\cdot Sb_2S_3$, și mirargiritului, $Ag_2S\cdot Sb_2S_3$. De asemenea s-a studiat sinteza ștefanitului, $5Ag_2S\cdot Sb_2S_{3+5}$, și polibazitului, $8Ag_2S\cdot Sb_2S_{3+5}$, care nu rezultă în sistemul termic prin topire, stabilindu-se condițiile de formare, de obicei în amestec cu alte sulfosăruri de argint. Totodată s-a cercetat și formarea polibazitului prin disocierea termică a tetraedriților cupro-argentiferi, preparați tot pe cale hidrotermală.
Canbi, L. și Elli, M. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 3, mart. 1965, p. 282–290.

Trei noi cloromolibdați stafilonucleari: $K_6Mo_3Cl_{12}$, $(NH_4)_7Mo_3Cl_{13}\cdot H_2O$ și $Cs_6Mo_4Cl_{16}$. Prin precipitarea cu un cation adecvat a unor soluții de acetat de Mo(II) în HCl 12*M* au fost preparați trei compuși noi: $K_6Mo_3Cl_{12}$, $(NH_4)_7Mo_3Cl_{13}\cdot H_2O$ și $Cs_6Mo_4Cl_{16}$, care conțin molibdenul la etapa de oxidare +2,5. Spectrele de absorbție ale sărurilor de potasiu și amoniu sînt similare în stare solidă și în soluție. Compușii sînt agenți de reducere puternici și sînt puțin stabili în soluție. De aceea, formularea lor ca trimeri s-au tetrameri stafilonucleari a fost dedusă din asemănări de diamagnetism, stoichiometric și spectric. Pentru cloromolibdații s-a propus o structură compactă, cu atomii de clor în straturi strînse. Grupa Mo_3Cl_{13} este formată din două straturi de atomi de clor (șase și șapte), formînd trei localizări octaedrice pentru atomi de molibden la vîrfurile unui triunghi regulat. Grupa Mo_3Cl_{12} este asemănătoare, dar îi lipsește un atom de clor. Grupa Mo_4Cl_{16} este formată din trei straturi de atomi de clor (șapte, șase și trei) cu patru localizări octaedrice pentru atomii de molibden la vîrfurile unui tetraedru.
Anderson, I. R. și Sheldon, J. C. Australian J. Chem., **18**, nr. 3, mart. 1965, p. 271–276.

Sărurile topite și folosirea lor ca mediu de reacție. În ultimul timp lichidele ionice prezintă un deosebit interes și ca dizolvanți neapoși. Se analizează proprietățile fizice și structura sărurilor topite, printre care halogenurile metalelor alcaline topite ocupă un loc important, și se discută solubilitatea gazelor, sărurilor și metalelor în aceste medii. În ceea ce privește desfășurarea reacțiilor chimice în mediu de săruri topite, se disting trei categorii de astfel de reacții: 1) reacții în care una sau mai multe componente ale sării se consumă fără posibilitatea regenerării și recuperării lor; 2) reacții în care sarea servește drept dizolvant pentru substanța inițială și în care componentele ei apar ca produse secundare de reacții și care pot fi regenerate; 3) reacții în care topiturile folosesc exclusiv drept catalizatori.
Din această ultimă categorie, care capătă o extindere din ce în ce mai mare, se disting reacțiile de adiție și eliminare, în care amestecurile de clorură de zinc – clorură de potasiu sau clorură de zinc – clorură de cupru (I) se folosesc pe scară largă.
Sundermeyer, W. Angew. Chem., **77**, nr. 6, mart. 1965, p. 241–258

Refractometria cromaților și a bicromaților. S-a cercetat prin metoda refractometrică echilibrul $H_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2H_2CrO_4$, precum și reacția $K_2Cr_2O_7 + CrO_3$. S-au studiat de asemenea reacțiile cromatului și bicromatului de potasiu cu clorura și sulfatul de magneziu, azotatul de plumb și azotatul de argint. S-a confirmat ipoteza că anhidrida cromică se găsește în soluție sub formă de acid dicromic; acidul cromic în soluție trece imediat în acid dicromic, iar policromații nu se pot forma în soluții diluate. Sărurile plumbului dau în soluții de cromat sau bicromat de potasiu numai cromat normal de plumb, iar azotatul cu argint dă cu bicromatul de potasiu fie cromat, fie bicromat de argint, sau un amestec al acestora, în funcție de aciditatea soluției.
Danilcenko, P. T. și Kondratieva, I. P. J. Neorgan. Him., **10**, nr. 3, mart. 1965, p. 676–680.

Despre existența și autoreducerea hexacianoferatului (III) de fier (III). S-a efectuat un nou studiu al constituției cianurilor complexe de fier (de tipul albastrului de Prusia), care au fost considerate adesea ca fiind de tipul Fe^{III} $[Fe^{III}(CN)_6]$. Prin spectrofotometrie de absorbție în infraroșu s-a putut stabili treapta de oxidare a ionilor $[Fe(CN)_6]^{n-}$. Hexacianoferatul (III) de fier (III) nu a putut fi preparat pînă în prezent în stare pură, deoarece ionii respectivi se reduc foarte ușor sub acțiunea apei chiar în cursul precipitării. Prin oxidare și hidroliză, liganzii CN formează CO_2 și ioni NH_4^+. Datorită apei de cristalizare incluse, reacția de descompunere are loc chiar în stare uscată. Se prezintă o serie de ipoteze asupra mecanismului reacției, considerată ca un exemplu tipic de autoreducere.
De Wet, J. F. și Rolle, R. Z. Anorg. Allgem. Chem., **336**, nr. 1–2, mart. 1965, p. 96–103.

Descompunerea halogen-azoturilor alcalino-pămîntoase în atmosferă de vapori de apă, liberă de CO_2. S-a cercetat în mod detaliat descompunerea halogen-azoturilor alcalino-pămîntoase Me_2NX (Me=Ca,Sr, Ba; X=Cl, Br, J) în atmosferă de vapori de apă, liberă de CO_2. În aceste condiții are loc formarea hidraților halogen-azoturii de calciu $CaX_2\cdot 3Ca(OH)_2\cdot 12H_2O$. Compușii de bariu trec în hidrații $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ și $BaX_2.Ba(OH)_2\cdot 4H_2O$. Compușii de stronțiu nu dau hidrați definiți.
Spectrele infraroșii ale substanțelor obținute prin deshidratarea produșilor de descompunere (halogenhidroxizi de calciu, amestecuri de hidroxizi, halogenhidroxizi și halogenuri de stronțiu și bariu) arată că natura legăturilor este determinată de predominanța punților de hidrogen.
Emons, H. H., Anders, D., Roewer, G. și Vogt, F. Z. Anorg. Allgem. Chem., **335**, nr. 3–4 febr. 1965, p. 195–205.

Substanțe pure—semiconductoare

Prepararea și proprietățile cristalelor mixte de GaAs-InAs. Atît arseniura de galiu cît și arseniura de indiu sînt materiale semiconductoare. Cristalele mixte de $Ga_xIn_{1-x}As$ s-au preparat prin metoda transportului de vapori halogenați. În acest scop, probe cîntărite de GaAs și InAs au fost tratate cu Cl_2 gazos într-un tub de cuarț, introdus într-un cuptor cu un larg interval de temperaturi (în jur de 700°C). S-au obținut depuneri floconoase; tubul de cuarți s-a sudat la capete și s-a încălzit la temperaturi în jur de 850°C, obținîndu-se cristale mixte de GaAs-InAs, din care

s-au confecționat diode luminiscente. Metoda pare foarte indicată pentru obținerea cristalelor mixte ale elementelor trivalente și pentavalente.

Minden, H. T. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 3, mart. 1965, p. 300–302.

Depunerea din fază de vapori a germaniului pe molibden. S-a studiat obținerea depunerilor de germaniu pe suport de molibden monocristalin și policristalin, prin reducerea tetraclorurii de germaniu gazoase cu hidrogen, în funcție de temperatură (600–950°C), concentrația în $GeCl_4$ (0,2–4 moli%) și debitul total de gaze (200–600 cm^3/min). Energia de activare a procesului a fost de 12 cal/mol. Între suportul de molibden și depunerea de germaniu au fost identificate zone conținînd diferite faze cu compuși molibden-germaniu. Compoziția acestora s-a determinat prin metoda difracției cu raze X.

Kalnin, I. L. și Rosenstock, J. J. Electrochem. Soc., nr. 3, mart. 1965, p. 329–333.

Industrie anorganică

Direcții noi referitoare la eliminarea gazelor cu fluor din industria aluminiului. Se descriu instalațiile folosite pentru epurarea directă a gazelor cu fluor în filtre electrice și umede și purificarea gazelor provenite din secția de electroliză, dîndu-se schemele instalațiilor industriale. Se descriu metoda și aparatura necesare pentru determinarea analitică a fluorului în atmosferă.

Schmitt, H. și Moser, E. Erzmetall, **18**, nr. 3, mart. 1965, p. 111–115.

Influența concentrației clorurii de sodiu și a gradului de carbonatare asupra randamentului în procesul de fabricare a sodei. S-a stabilit că valoarea concentrației clorurii de sodiu în saramura inițială, care condiționează realizarea randamentului necesar, depinde într-o mare măsură de gradul de carbonatare al soluției de echilibru. Cercetările s-au efectuat la un grad de carbonatare de 70 și 100%, stabilindu-se relația dintre concentrația NaCl în saramura inițială și raportul NH_3/Cl în soluția de echilibru la presiuni de 1 și 2 atm și temperaturi de ordinul a 20–35°C. Se dau diagramele corespunzătoare.

Koneczny, H. Przemysl Chem., **44**, nr. 3, mart. 1965, p. 139–140.

Electrochimie

Asupra mecanismului acțiunii de reducere a randamentului produse de unii ioni de metale grele la electroliza clorurilor alcaline (procedeul cu amalgam). S-a căutat să se explice acțiunea dăunătoare pe care o au impuritățile de molibden din soluție de clorură de potasiu asupra electrolizelor în tehnică.
Ionii de molibdat prezenți în electrolit pot fi reduși electrochimic la suprafața electrodului de mercur la hidroxid de Mo(V) sau de Mo(III), greu solubili, cauzînd o dezvoltare de hidrogen în locul formării de amalgam la catod. Ca urmare, la catod are loc o creștere de *p*H, iar în celulă, o convecție între anod și catod, care este intensificată de mercurul ce se scurge în mod neregulat. Ulterior, formarea de hipoclorit produce dizolvarea oxidativă a depunerilor cu molibden de pe catod, ceea ce ușurează reducerea hipocloritului pe acest electrod, proces care apoi are loc exclusiv. Aceasta duce, însă, la o sărăcire în hipoclorit la catod, așa încît din nou se pot depune compușii de molibden la valențe inferioare și ciclul se repetă.
S-au făcut încercări de mascare a ionilor de metale grele prin diferite adaosuri în electrolit.

Stockmann, V. și Landsberg, R. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 3, mart. 1965, p. 148–154.

Depunerea electrolitică a unor pelicule compacte pe metale refractare

Mellors, G. W. și Senderoff, S. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 3, mart. 1965, p. 266–272.

Metale neferoase și rare

Extragerea indiului și a metalelor neferoase din turtele zincoase. Deoarece 80% din producția de indiu se obține din turtele provenite din metalurgia zincului, iar tehnologia aplicată în prezent este greoaie, a fost elaborată o nouă schemă tehnologică, menită să simplifice procesul și să reducă pierderile de zinc. Procedeul elaborat la scară de laborator se bazează pe tratarea turtelor cu soluții epuizate provenite de la electroliza zincului, evaporarea pulpei obținute, granulare, prăjire în strat fluidizat, leșiere, precipitarea indiului prin hidroliză. Rezultatele pozitive obținute la scară de laborator vor servi pentru proiectarea unei instalații semiindustriale.

Snurnikov, A. P., Iurenko, V. M. și Pusiko, A. G. Tvetn. Metalli, **38**, nr. 3, mart. 1965, p. 42–46.

Obținerea acidului wolframic din minereuri. A fost elaborat un procedeu pentru obținerea din minereuri a acidului wolframic de o puritate suficientă pentru a fi folosit la obținerea de aliaje dure. S-au stabilit condițiile de precipitare a $CaWO_4$: *p*H 9, temperatura 20–25°C, agitarea pulpei 3 ore. Conținutul de SiO_2 în produsul finit scade sub 0,05%. Realizînd reacția astfel încît să se obțină numai modificarea galbenă a acidului wolframic, conținutul de arsen în produsul finit scade sub 0,02%.

Blechta, V. Chem. Prùmysl, **15** (40), nr. 3, mart. 1965, p. 132–137.

Concentrarea ionului de fluorozirconat prin flotație ionică

Rice, N. W. și Sebba, F. J. Appl. Chem., **15**, nr. 3, mart. 1965, p. 105–109.

Ape reziduale

Noi căi de tratare a apelor reziduale într-o instalație de etilenă. La proiectarea sistemului de conducte și canale pentru apele reziduale ale unei instalații de etilenă s-au prevăzut linii diferite după tipul de impurificare (ape de răcire, ape de suprafață, ape de proces). Pentru tratarea apelor de proces cu hidrocarburi s-au prevăzut un separator API acoperit și o coloană de stripare. Aceleași rezultate se obțin într-un separator de funingine al unei unități de gazificare Shell. Soluțiile conținînd sulfuri se regenerează într-o coloană specială de saturare și stripare.

Teggers, H. Erdöl Kohle, **18**, nr. 3, mart. 1965, p. 205–207.

Problema apelor reziduale și degradarea biologică a noilor detergenți. După o scurtă prezentare a problemelor generale legate de aprovizionarea cu apă potabilă și industrială în R.F.G., se examinează în mod detaliat unele aspecte ale apelor reziduale provenite de la fabricarea detergenților sintetici, legate de capacitatea de degradare biologică a acestora. Se descriu aparatura, modul de preparare a apei reziduale sintetice și metoda de măsurare a degradării biologice a detergenților. S-a constatat că produsele de spălare pe bază de alchilbenzensulfonați cu lungimea catenei C_{10}–C_{14} întrunesc caracteristicile optime sub aspectul efectului detergent, al comportării biologice și al toxicității pentru pești.

Husmann, W. Seifen-Öle-Fette-Wachse, **91**, nr. 5, mart. 1965, p. 123–128.

Dezvoltarea procedeului de tratare biologică a apelor reziduale cu aerare superficială

Dietrich, K. R. Chemiker – Z., **89**, febr. 1965, p. 107–112.

Radiochimie

Radioliza metanolului pur. Dată fiind structura sa simplă și o oarecare analogie cu apa, metanolul a fost ales ca model pentru studiul efectului radiațiilor ionizante asupra compușilor organici. S-a cercetat în mod detaliat radioliza metanolului pur la temperaturi de 77–293°K, folosind date spectrometrice și fotochimice. Variația randamentului produselor de reacție (hidrogen, formaldehidă și etilenglicol) este explicată prin reacțiile electronilor solvatați și nesolvatați cu ionii pozitivi. Radicalii CH_2OH, măsurați ca triplet în spectrul REP al metanolului iradiat la 77°K, dispar

la temperatura de 111°K printr-o reacție bimoleculară, a cărei viteză — la temperatura dată — este de 16 mol^{-1} $l.s^{-1}$.

Teplý, J., Habersbergerová, A. și Vacek, K. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 3, mart. 1965, p. 793—801.

Generarea de activitate catalitică în silicagel de către radiații ionizante

Barter, C. și Wagner, C. D. J. Phys. Chem., **69**, nr. 2, febr. 1965, p. 491—495.

Relativ la metoda absorbției radioizotopilor pe sticlă

Beneš, P. Chem. Listy, **59**, nr. 3, mart. 1965, p. 328—330.

Sorbția izotopilor radioactivi pe precipitate. XIV. Sorbția zirconiului pe silicagel în prezența acidului fosforic

Krtil, J. și Kolařík, Z. Collection Czech. Chem. Commun, **30**, nr. 3, mart. 1965, p. 824—832.

Chimie organică

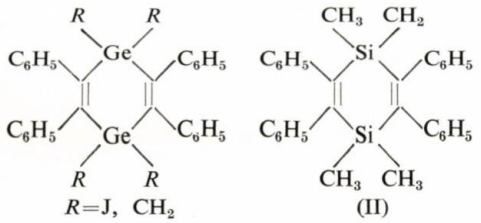
Acțiunea clorului și bromului asupra produșilor de oximercurare ai norbornenului. Prin acțiunea bromului asupra produsului de hidroximercurare al norbornenului în cloroform se produce scindarea legăturii C—Hg cu formarea unui amestec de 2-exo-bromo-3-exo-hidroxinorbornan și endo-brom-izomerul respectiv. În mediu de piridină, alături de bromhidrine se mai observă și formarea 2,3-exo-epoxinorbornanului.
Clorurarea în absența piridinei duce la substituție electrofilă, însoțită de dezoximercurare și clorurarea norbornenului format. În prezența piridinei, principalul produs al reacției este epoxinorbornenul.
În condițiile arătate, 2-exo-cloromercuri-3-exo-*terț*.-butoxinorbornanul formează prin substituție electrofilă exo-*cis*-izomerul, liber de mercur.

Tabler, E. și Foster, D. J. Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 2, mart. 1965, p. 366—375.

Descompunerea termică a cloroformului în prezență de olefine. Prin descompunerea cloroformului la 400—500°C în prezența unei olefine se obțin, în faza finală, o clorodienă și acid clorhidric. Drept fază intermediară a acestor reacții apare diclorcarbena. Dovezi pentru apariția diclorcarbenei le constituie formarea și izolarea diclorciclopropanilor, formarea unor produse care derivă de la aceștia din urmă, cît și faptul că randamentul acestor reacții crește o dată cu numărul grupelor metil substituite la legătura olefinică, în concordanță cu rezultatele obținute la reacțiile de formare a diclorcarbenelor în fază eterogenă (gaz-lichid). Drept exemplu al unor astfel de reacții este redată reacția dintre cloroform și izobutilenă la 450°C într-un reactor cilindric, la un timp de contact de 168 s. Produsul de reacție uscat și separat prin distilare fracționată a fost analizat prin cromatografie în fază gazoasă și spectre de masă. Astfel s-a obținut 2-cloro-3-metilbutadiena cu un randament de 38% față de cloroform (conversie 20%), iar 17% reprezintă produși cu puncte de fierbere mai ridicate.

Engelsma, I. W. Rec. Trav. Chim., **84**, nr. 2, febr. 1965, p. 187—192.

Structura «silirenilor» și «germirenilor». Prin reacții ale unor acetilene disubstituite cu compuși organo-silicici sau organo-germanici s-au obținut compuși nesaturați, cărora li se atribuise o structură heterociclică cu trei membri. Pe baza spectrelor de masă și a spectrelor de rezonanță magnetică nucleară se stabilesc structuri derivînd de la 1,4-disilin și 1,4-digermin. Se discută în detaliu structura 1,1,4,4-tetraiodo-(sau 1,1,4,4-tetrametil)-2,3,5,6-tetrafenil-1,4-digerminului (I) și a 1,1,4,4-tetrametil-2,3,5,6-tetrafenil-1,4-disilinului (II) (obținut din diclordimetilsilan, tolan și sodiu):



Johnson, F., Gohlke, R. S. și Nasutavicus, W. A. J. Organometal, Chem., **3**, nr. 3, mart. 1965, p. 233—244.

Obținerea diacilperoxizilor și a esterilor peracizilor prin metoda cu imidazolidă. Prin reacția imidazolidelor în tetrahidrofuran, în raport molar 2:1,. cu H_2O_2, la temperatura camerei, se obțin diacilperoxizii simetrici, cu randamente bune (peroxid de benzoil 88%, peroxid de *p*-toluil 91%, peroxid de lauroil 88% etc.). Deși imidazolidele sînt sensibile la hidroliză, se pot folosi soluții de 34 sau 17% H_2O_2. Prepararea într-o singură fază, prin transpoziție, a *N*,*N*′-carbonildiimidazolului la imidazolide și reacția cu H_2O_2 fără izolare dă de asemenea randamente bune. Prin reacția peracizilor cu *N*-acilimidazol se obțin amestecuri ale celor trei diacilperoxizi posibili. Prin acilarea cu imidazolide a hidroperoxizilor la —15°C se obțin peresteri cu randament de 70—85%.

Staab, H. A., Rohr, W. și Graf, F. Chem. Ber., **98**, nr. 4, apr., 1965, p. 1 122—1 127.

Problema reactivității relative a izomerilor de poziție și configurationali ai *n*-olefinelor înalt moleculare. Izomerii teoretic posibili ai *n*-undecenei au fost folosiți la studierea influenței poziției dublei legături și a configurației geometrice în reacții tipice de olefine: polimerizarea la uleiuri sub acțiunea $AlCl_3$, bromurarea, adiția heterolitică de acid bromhidric, epoxidarea, hidrogenarea cu hidrazină, metoximercurarea ca reacții ionice și adiția acidului tioacetic ca reacție radicalică intțiată de peroxizi. Reactivitățile relative (apreciate ca eonstante relative de viteză) diferă în limite largi.

Asnger, F., Fell, B., Steffan, G., Hadik, G. și Theissen, F. Erdol Kohle, **18** , nr. 3, mart. 1965, p. 178—180.

Nitrarea naftalidei și a derivaților ei. La nitrarea 3-oxinaftalidei la circa 10°C se formează compusul dinitrat 3-oxi-6,7-dinitronaftalida (p.t. 229—230°C); același produs se formează la nitrarea naftalidei, ca urmare a oxidării. Oxidarea cu bicromat a 3-oxi-6,7-dinitronaftalidei duce la anhidrida 4,5-dinitronaftalică (după recristalizare din acid azotic concentrat, p.t. 320—321°C), identică cu cea obținută prin oxidarea 5,6-dinitroacenaftochinonei. Se descrie și obținerea 4′,5′-dinitro-1′,8′-naftoilen-1,2-benzimidazolului (p.t. 370°C)

Reznicenko, V. V. și Plakidin, V. L. Ukr. Him. J., **31**, nr. 4, apr. 1965, p. 385—389.

Condensarea alcalină a 1,5-dicetonelor arilalifatice cu aldehida formică. Studiind condensarea alcalină a formaldehidei cu metilen-, etiliden- și benziliden-diacetofenone, cît și cu metilendipropiofenona, s-a stabilit că dintre acestea numai metilendiacetofenona reacționează după mecanismul condensării policetonice cu aldehida formică, obținîndu-se pe această cale polimetilenpoliacetofenona. Reacția etilen- și benzilidendiacetofenonei cu formaldehida decurge în condiții blînde, dar într-un mod original, oprindu-se la stadiul de formare a 2,4-dibenzoil-3-metilbutanolului-1, respectiv 2,4-dibenzoil-3-fenilbutanolului-1. Grupa alcoolică a cetolilor astfel formați, și una dintre grupele cetonice nu intră în reacție cu reactivii specifici. Oprirea reacției de condensare la stadiul amintit și indiferența grupelor funcționale se explică prin legăturile de hidrogen interne, puternice, ale acestor compuși.
Metilendipropiofenona adiționează ușor două molecule de formaldehidă, formînd semiacetatul respectiv.

Tilicenko, M. N. J. Obsc. Him., **35**, nr. 3, mart. 1965, p. 443—447.

Vinilarea trietanolaminei. Obținerea eterilor vinilici ai trietanolaminei se realizează în prezența hidroxidului de potasiu la presiuni cuprinse între 25 și 30 atm, în mediu de dizolvanți organici. Prezența celor trei grupe hidroxilice ale trietanolaminei determină ca procesul să fie foarte sensibil față de condițiile (presiune, temperatură, catalizator și timp de reacție) în care are loc procesul.
Studiindu-se influența acestor factori asupra vinilării trietanolaminei într-o instalație semicontinuă, s-a constatat că o scădere a presiunii determină atît o descreștere sensibilă a vitezei de reacție cît și a gradului de vinilare, astfel încît pentru a se obține randamente satisfăcătoare în eteri vinilici trebuie lucrat la temperaturi mai mari (200°C). Peste această temperatură are loc o descompunere parțială a reactanților și a produselor de reacție. În ceea ce privește catalizatorul acestei reacții, rezultate optime au fost înregistrate cu alcoxidul de potasiu, obținut prin dizolvarea hidroxidului de potasiu în trietanolamină.

Pe baza acestui studiu a fost elaborat un procedeu semicontinuu de obținere a eterului trivinilic al trietanolaminei la 12 atm, în care se asigură un contact optim între reactanți prin barbotarea continuă a acetilenei în masa de reacție.

Șostakovski, M. F., Cekulaeva, I. A. Kononov, N. F., Zaruțki, V. V., Ostrovski, S. A. și Arakelian, V. G. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1965, p. 698–701.

O metodă simplificată pentru obținerea β-alaninei. A fost elaborată o nouă metodă pentru obținerea β-alaninei (acid β-aminopropionic), care se bazează pe reacția de aminare a nitrilului acrilic cu ajutorul unei soluții amoniacale 25%, la temperatura de 110°C, urmată de hidroliza nitrilului β-aminopropionic cu acid clorhidric concentrat. Soluția clorhidratului de β-alanină s-a neutralizat cu amoniac gazos. Clorura de amoniu formată se separă după răcirea amestecului de reacție, iar din filtrat se precipită β-alanina prin adăugare de metanol. S-a obținut un produs cu o puritate de peste 99%, la un randament de circa 63% (față de nitrilul acrilic).

Szlompek-Nesteruk, D. Przemysl Chem. **44**, nr. 2, febr. 1965, p. 85–78.

Transformările acizilor grași superiori în procesul reducerii lor

Veselov, V. V., Lincevski, F. V. și Morina, V. I. Him. Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 3, mart. 1965, p. 19–22.

Un nou compus organo-metalic cu cinci atomi de metal

Harrod, J. F. și Chalk, A. J. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 5, mart. 1965, p. 1 133.

Trimerizarea clorcianului

Landau, M. A. și Malinin, N. K. J. Fiz. Him., **39**, nr. 3, mart. 1965, p. 779.

Ioni de carboniu în reacțiile de oxidare a olefinelor cu clorură de paladiu

Moiseev, I. I. și Vargaftik, M. N. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1965, p. 759–760.

Industrie organică

Progrese recente în producția electrozilor de tip Söderberg în industria carbidului. Se descriu progresele realizate în decursul ultimilor 10 ani în tehnica producerii electrozilor cu autocoacere de tip Söderberg. Se dau date privitoare la carcasa metalică, pasta pentru electrozi, formarea blocurilor din pastă și montarea electrozilor în cuptor.

Scherrer, R. E. și Stott, M. L. J. Metals, **17**, nr. 2, febr. 1965, p. 193–196.

Alcoolii oxo. După o prezentare generală a problemei, se dau informații asupra capacităților actuale ale principalelor uzine producătoare de alcooli oxo și domeniului de utilizare a acestor produse obținute din olefine, oxid de carbon și hidrogen, la temperaturi de peste 200°C și presiuni de peste 250 atm.

Se acordă o atenție specială varietății de alcooli obținuți pe această cale și se arată că 70% din capacitatea actuală totală este folosită pentru fabricarea alcoolilor C_7-C_{10}, componente excelente ale plastifianților pentru policlorură de vinil sub formă de ftalați. Deosebit de interesantă este analiza factorilor care determină alegerea unui anumit alcool (numărul de atomi de carbon sau structură) pentru a conferi anumite proprietăți plastifiantului. Astfel, s-ar părea că, în general, se preferă alcoolii neramificați, din care se obțin plastifianți cu un efect de plastifiere excelent și cu caracteristici bune chiar la temperaturi joase. Se aleg totuși de multe ori alcooli cu lanțuri ramificate din cauza rezistivității electrice satisfăcătoare pe care o conferă polimerului plastifiantul pe baza acestor alcooli. Ramificarea reduce de asemenea tendința de exudare din PVC a ftalaților. În privința lungimii catenei alcoolului, se subliniază că o creștere a acesteia scade compatibilitatea plastifiantului cu polimerul, ceea ce reprezintă un dezavantaj, scăzînd totodată volatilitatea acestuia, ceea ce constituie o calitate.

În continuare se analizează chimismul reacției de hidroformilare a olefinelor, rolul catalizatorului și aspectul cinetic al acestui proces.

Un interes deosebit prezintă realizarea recentă a procedeului oxo într-o singură fază, la presiuni de pînă la 30 atm, în prezența unor catalizatori speciali.

Ferguson, G. U. Chem, Ind. (London) nr. 11 mart. 1965, p. 451–456.

Sinteza metanolului și a formiatului de metil într-o instalație la presiune înaltă. Se prezintă încercările pentru folosirea unui catalizator de cupru adecvat în vederea obținerii concomitente a metanolului și formiatului de metil. Catalizatorul conține, în stare brută, *circa* 50% Cu, 20% Zn și 4% Al, ca oxizi. S-au efectuat trei serii de încercări în reactoare diferite, pentru a se putea urmări influența asupra randamentului în formiat de metil a: 1) conținutului de alcalii (Na_2O) în catalizator; 2) raportului H_2 : CO din gazul de sinteză; 3) debitului gazului de sinteză. Se indică parametrii procesului pentru cele trei unități de sinteză.

Kotovski, W. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 4, apr. 1965, p. 210–212.

Instalație-pilot pentru sinteza chinolinei

Nowicki, B. M. Przemysl Chem., **44**, nr. 3, mart. 1965, p. 145–147.

Chimie macromoleculară

Cercetări asupra copolimerizării prin grefare, cu radiații chimice, a policlorurii de vinil după metoda iradierii prealabile la aer. Dintre diferitele metode de copolimerizare prin grefare, cu ajutorul radiațiilor chimice, metoda iradierii prealabile la aer se caracterizează prin cheltuieli experimentale reduse și formarea unei cantități minime de homopolimer. Cercetări efectuate au arătat că metoda se poate aplica și la grefarea acrilonitrilului pe folii de PVC (cu 1% stearat de plumb ca stabilizator). S-au stabilit condițiile optime de grefare (doză de iradiere circa 8.10^5 rad.; temperatură de grefare: 50°C; durată de grefare continuă: 90 min). Foliile iradiate pot fi menținute înainte de grefare, timp de o zi, la temperatura camerei fără ca randamentul de grefare să fie sensibil influențat. Produsele de grefare sînt incolore și transparente; ele conțin circa 35% acrilonitril grefat și 5–6% acrilonitril monomer.

Se discută mecanismul reacției.

Zeppenfeld, G. și Wuckel, L. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 3, mart. 1965, p. 140–143.

Sinteza și studiul policarbonaților pe bază de 2,2-di-(4-oxi-3-metilfenil)-propan și 1,1-di-(4-oxi-3-metilfenil)-ciclohexan. Policarbonații obținuți pe bază de 2,2-di-(4-oxifenil)-propan (dian), cu toate că prezintă o bună stabilitate termică, iar obiectele confecționate din acest polimer o bună stabilitate de deformare, prezintă dezavantajul de a se hidroliza relativ ușor.

Înlocuindu-se în reacția de policondensare interfacială dianul cu 2,2-di-(4-oxi-3-metilfenil)-propan sau 1,1-di-(4-oxi-3-metilfenil)-ciclohexan se obțin polimeri cu proprietăți superioare, mai ales din punctul de vedere al stabilității la hidroliză.

Reacțiile de policondensare interfacială au fost efectuate în mediu de CH_2Cl_2, $CHCl_3$ și CCl_4, stabilindu-se că pentru acești dizolvanți cantitatea optimă de NaOH introdus în mediul de reacție este independentă de natura dizolvantului. Cantitatea optimă de fosgen folosită în cazul descris reprezintă 160% față de cea teoretică, consumul mare putînd fi explicat prin aceea că monomerii folosiți sînt mai puțin reactivi decît dianul, datorită prezenței grupei metil în poziția orto față de grupa OH, ceea ce determină o creștere a vitezei relative de hidroliză a fosgenului.

Paralel cu stabilirea condițiilor optime ale reacțiilor de policondensare amintite, s-au studiat proprietățile fizico-mecanice și dielectrice ale policarbonaților obținuți.

Smirnova, O. V., Hasan, E. S. A., Losev, I. P. și Kolesnikov, G. S. Vîsokomolekul. Soedin., **7**, nr. 3, mart. 1965, p. 503–508.

Polimerizarea butadienei cu catalizator $TiCl_4 - (C_2H_5)_2AlBr$. Polimerizarea butadienei cu catalizator $TiCl_4-(C_2H_5)_2$ AlBr duce, în funcție de raportul Al/Ti, fie la polimeri amfoteri de tipul cauciucului, care conțin pînă la 80% izomer în forma *cis*, fie la polimeri compuși din particule foarte pure de polimer (1,4) în forma *trans* și o parte insolubilă. Această parte insolubilă pare a fi un produs ciclizat și reticulat, care mai conține o anumită cantitate din faza cristalină a izomerului *cis* (1,4). Se dau tabele cu date experimentale și roentgenogramele polibutadienei obținute.

Kalal, J., Zachoval, J. și Matejkova, B. Chem. Prumysl, **15** (40), nr. 3 ,mart. 1965, p. 156–158.

Noutăți tehnico științifice

Cercetătorii Institutului de cercetări miniere din R. P. Ungară au realizat ecrane antifoc ieftine și ușor de realizat prin pulverizarea unui amestec de silicat de sodiu și clorură de calciu, pe o plasă de sîrmă fixată pe o placă metalică în grosime de 2—3 cm. Fabricarea panourilor antifoc se face în cîteva minute stropind alternativ cu ajutorul aerului comprimat soluții din cei doi reactanți. Reacția de formare a silicatului de calciu are loc după aplicarea straturilor protectoare. Experiențele efectuate în galeriile minelor au fost încununate de succes.

★

La Blachownia în R.P. Polonă a fost pusă în funcțiune o instalație automatizată de fabricare a etilbenzenului cu o capacitate de producție de 15 000 t/an. Această instalație face parte din ansamblul petrochimic în curs de construcție în această localitate.

Instalația a fost în întregime proiectată de centrul de studii de la Kedzierzin.

★

La sfîrșitul anului trecut într-un simpozion ținut la Alabama, SUA, au fost trecute în revistă progresele realizate în ultimii ani în tehnologia fabricării îngrășămintelor minerale. La acest simpozion, la care au participat circa 80 de specialiști din 20 de țări, s-au prezentat tehnologii moderne axate pe următoarele fabricații:

Acidul fosforic, care a fost realizat prin procedeul umed direct la o concentrație de 50—55% P_2O_5 fără să mai fie necesară o concentrare prin evaporare. T.V.A a demonstrat la nivel pilot acest procedeu care constă din atacul rocilor fosfatice cu oleum într-o moară de amestecare și apoi într-un reactor tubular rotativ, timp de 45 min. Din masa de reacție acidulată se degajă 85% din fluorul conținut în roca fosfatică inițială. Masa de reacție este apoi spălată cu apă caldă în contracurent într-un extractor înclinat rotativ, din care pe la partea superioară se evacuează continuu sulfatul de calciu anhidru, iar acidul fosforic cu o concentrație de 50—55% P_2O_5 pe la partea inferioară.

O altă variantă de fabricare a acidului fosforic la nivel pilot constă din amestecarea prealabilă a rocilor fosfatice cu acid fosforic diluat cu un conținut de 30% P_2O_5. În masa de reacție puternic agitată, și care prezintă o spumă puternică la suprafața ei, se introduce acidul sulfuric. Se obține un acid fosforic cu 40% P_2O_5 împreună cu sulfatul de calciu care se prezintă în întregime sub formă de semihidrat. Separarea sulfatului de calciu de acidul fosforic rezultat se face cu ajutorul unui filtru continuu cu bandă. În prezent cercetările sînt axate pe îmbunătățirea randamentului de extracție a acidului fosforic din masa de reacție care pînă acum nu depășește în ambele procedee 94—96%. Cercetări interesante sînt axate pe reducerea nămolurilor rezultate la procedeele umede de obținere a acidului fosforic. Componentul principal al acestor nămoluri are compoziția $(Fe, Al)_3KH_4(PO_4)_8 \cdot 4\ H_2O$, iar precipitarea continuă pînă cînd tot potasiul conținut în acid se separă. Cercetările efectuate pînă acum permit să se întrevadă punerea la punct a unei metode care să împiedice sau să accelereze formarea acestor nămoluri.

În ceea ce privește obținerea acidului fosforic pe cale termică, respectiv din fosfor elementar, s-a obținut un acid superfosforic cu un conținut de 83% P_2O_5 care nu corodează oțelul obișnuit și nici nu cristalizează la depozitarea la temperaturi obișnuite. Acest acid poate fi amonizat pentru a forma un îngrășămînt lichid de tipul 11—40—0 care nu cristalizează la 0°C. De asemenea, acidul superfosforic de 83% P_2O_5 prezintă avantaje și în ceea ce privește transportul în comparație cu alți acizi superfosforici cu un conținut de P_2O_5 mai redus și care sînt mai corosivi.

Polifosfații au început să fie obținuți în condiții mai convenabile, folosind ca materie primă acidul fosforic fabricat prin procedeul umed în locul acidului superfosforic, care este mai scump. În acest procedeu experimentat, de asemenea, la nivel de instalații-pilot, acidul fosforic obținut, cu un conținut de 54% P_2O_5 este amonizat în contracurent într-o instalație cu două trepte. Prima fază decurge la presiunea atmosferică, iar a doua, la circa 0,07 at. În amîndouă fazele are loc evaporarea apei, iar topitura rezultată din cel de-al doilea reactor, în care decurge faza a doua, este granulată cu ajutorul unei mori, din care pulberea fină rezultată este reciclată. Polifosfatul de amoniu rezultat prin acest procedeu nu necesită o uscare ulterioară și are o compoziție de 12—58—0; granulele obținute se dizolvă cu ușurință în apă sau în soluții amoniacale, obținîndu-se la locul de administrare o varietate de soluții de îngrășăminte lichide, în funcție de cerințele solului respectiv. În prezent, studiile în legătură cu polifosfații de amoniu sînt axate pe identificarea complecșilor care se formează în timpul amonizării și depozitării. Pînă acum s-au identificat șase pirofosfați de amoniu și șase tripolifosfați de amoniu diferiți. Este posibil ca pe baza acestor cercetări să se rezolve problema unor polifosfați de amoniu cu solubilitate lentă în sol.

Polifosfatul de potasiu, care prezintă un interes deosebit atît ca îngrășămînt cît și pentru tratarea apei și în industria detergenților, constituie o preocupare intensă în ceea ce privește elaborarea unor metode de preparare economică. Cele mai multe metode experimentate constau din încălzirea acidului fosforic cu clorură de potasiu la temperaturi între 300 și 700°C. Teoretic polifosfatul de potasiu conține 60% P_2O_5 și 40% K_2O. Folosind însă acidul fosforic umed, care conține mici cantități de dolomită ca impurități, care neutralizează o parte din aciditate, se obține un îngrășămînt de tipul 0—56—36 conținînd 90% din P_2O_5 sub formă de polifosfați.

Cercetările au dovedit că adiția unor mici cantități de tetraborat de sodiu contribuie la descreșterea lanțului de polifosfat și, ca o consecință, la creșterea solubilității controlate în apă. Pînă în prezent, valorificarea acidului clorhidric rezultat din reacția dintre acidul fosforic și clorura de potasiu nu a găsit o soluție economică, această problemă constituind o preocupare a cercetătorilor.

Îngrășăminte azotoase. În fabricarea acidului azotic prin absorbție sub presiune s-au realizat unele progrese în obținerea pe instalații existente a unui condens 62%, prin introducerea apei de acid de în cicloane și apoi distribuirea ei în absorbere. Altă instalație construită recent permite obținerea unui acid azotic de 67—70% pentru obținerea azotatului de amoniu sau de azotat și fosfat de amoniu. Folosirea unor granulatoare cu coș în combinație cu preneutralizatoare și reactoare-evaporatoare permite obținerea directă a unor îngrășăminte granulate din acid azotic și amoniac sau dintr-un amestec de acid fosforic și azotic cu amoniac sau acid sulfuric, azotic și fosforic cu amoniac, rezultînd îngrășăminte de tipul 35—0—0, 35—10—0 sau chiar 18—18—18, dacă se adaugă și potasiu. O asemenea instalație industrială funcționează de peste un an de zile, iar o a doua, de capacitate mai mare, este în curs de construcție.

O altă variantă interesantă pentru obținerea de îngrășăminte cu un conținut ridicat de azot constă din adaptarea amonizatorului granulator la folosirea de acid fosforic și uree, cu obținerea următoarelor tipuri: 25—35—0, 34—17—0 sau 20—20—20, în cazul în care se adaugă și potasiu.

La nitrofosfaţi, care constituie un obiect de cercetare de peste două decenii, s-au obţinut în ultimul timp unele progrese prin utilizarea unui preneutralizator care reduce ciclul de fabricaţie. Ca materii prime se folosesc acidul azotic de 65—70% şi acidul superfosforic. Cercetările legate de depozitarea nitrofosfaţilor au dovedit că prin adaosul de caolin de 1—2% aceştia îşi menţin proprietăţile timp îndelungat.

Oxamida şi mai recent formamida, ce conţine 31% azot, constituie o preocupare de prim ordin în vederea utilizării acestor produse ca îngrăşăminte. Formamida este un lichid cu o presiune mică de vapori la temperatura obişnuită; ea este miscibilă cu amoniacul şi cu apa şi este un solvent pentru multe săruri folosite ca îngrăşăminte. Încercările efectuate au dovedit pe cîmpuri de experienţă că formamida este tot atît de valoroasă ca şi ureea. Deocamdată preţul acesteia limitează utilizarea ei largă ca îngrăşămînt. Cu ajutorul formamidei se poate obţine o gamă largă de îngrăşăminte lichide cu azot, care pot fi depozitate în vase fără presiune, din oţel sau aluminiu, deoarece nu sînt corosive şi au un conţinut de elemente nutritive mai ridicat decît soluţiile corespunzătoare, fabricate din uree şi azotat de amoniu.

Îngrăşămintele lichide au cîştigat mult teren în ultimii doi ani în agricultura modernă. De exemplu, îngrăşăminte de tipul 11—37—0 sau 10—34—10 sînt obţinute prin amonizarea acidului superfosforic fără sau cu adaos de potasiu.

Îngrăşămintele în suspensie constituie, de asemenea, o tendinţă nouă. Prin atacul rocilor fosfatice cu acid azotic şi, ulterior, cu amoniac, P_2O_5 conţinut în roci este solubilizat în întregime la un raport molar HNO_3: CaO de 1,85. Amonizarea care are loc ulterior într-o proporţie de NH_3:HNO_3 1:1 duce la obţinerea unor suspensii stabile cu o compoziţie de 11—10—0, cu o solubilitate relativă redusă a P_2O_5. În prezent cercetările sînt axate pe obţinerea îngrăşămintelor în suspensie în proces continuu şi pe mărirea solubilităţii în apă a P_2O_5 conţinut.

O utilizare neobişnuită a îngrăşămintelor lichide, de tipul fosfatului de amoniu, este folosirea acestora ca mijloc de stingere a incendiilor din păduri. Un îngrăşămînt de tipul 11—37—0 diluat cu apă pînă la obţinerea unui concentrat cu 8% P_2O_5 şi la care s-au adăugat cantităţi mici de caolin a fost pulverizat din avion cu rezultate interesante.

Microîngrăşămintele constituie, de asemenea, o problemă nerezolvată încă, atît datorită dificultăţilor de distribuire a unor cantităţi foarte mici de elemente în mod uniform pe suprafaţa solului, cît şi datorită solubilităţii reduse a unor săruri de zinc, mangan şi molibden, folosite ca microîngrăşăminte.

Experienţele făcute au dovedit că majoritatea microîngrăşămintelor sînt mai solubile în soluţiile de polifosfaţi, de tipul 11—37—0 decît în îngrăşămintele pe bază de ortofosfaţi, de tipul 8—24—0. De asemenea, la îngrăşămintele în suspensie pe bază de polifosfat de amoniu pot fi încorporate cantităţile necesare de microelemente sub formă de boraţi sau sulfaţi, fără ca acestea să modifice proprietăţile suspensiei.

Pentru introducerea microîngrăşămintelor în îngrăşămintele solide granulate s-au pus la punct tehnici noi de introducere a acestora cu ajutorul unui liant pe bază de apă sau ulei, sub forma unei pelicule foarte subţiri pe suprafaţa granulelor. În cadrul aceloraşi lucrări se fac cercetări privind acoperirea granulelor de îngrăşăminte solubile cu sulf, mai ales pentru solurile deficitare în sulf. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut prin pulverizarea de sulf topit peste granulele de îngrăşăminte în reactoare rotative.

Pentru îmbogăţirea în sulf a anumitor soluri deficitare, se utilizează,de asemenea, soluţii de 10% sulf în amoniac lichid. Prepararea unor asemenea soluţii constă în amestecarea sulfului topit cu amoniac anhidru.

Cercetări interesante sînt axate pe reacţiile dintre polifosfatul de amoniu şi sulf pentru obţinerea unui produs cu un conţinut de 40% N şi 48% P echivalent la 150% N+P_2O_5 şi, respectiv, 8%S. Produsul se obţine prin topirea polifosfatului de amoniu cu sulf în condiţii controlate. De asemenea, s-a obţinut un îngrăşămînt cu 56—60% P_2O_5 prin încălzirea superfosfatului triplu în condiţii controlate.

★

În literatura de specialitate au apărut noi detalii în legătură cu aplicarea industrială a procedeului Fluosolid, de prăjire a piritelor sărace într-un pat fluidizat la Follonica-Italia. Prăjirea are loc cu injectarea de combustibil lichid direct în cuptor şi cu formare de bioxid de sulf şi de oxizi de fier, care sînt reduşi prin calcinare la temperaturi ridicate la o formă potrivită pentru separarea magnetică a oxidului de fier şi granulare. Prin acest procedeu se obţine un oxid de fier cu un conţinut de 65% fier, apt pentru a fi utilizat în furnal.

Societatea Montecatini a dezvoltat un procedeu integral care cuprinde:

— o prăjire în pat fluidizat a piritei brute pentru a obţine bioxid de sulf, abur şi un oxid de fier calcinat;

— o reducere în pat fluidizat a oxidului de fier calcinat la oxid de fier magnetic;

— eliminarea sterilului prin măcinare şi separare magnetică;

— granularea şi sinterizarea concentratului magnetic pentru obţinerea unui oxid de fier lipsit de sulf.

Instalaţia menţionată cuprinde două cuptoare de prăjire a piritei de tip Fluosolid cu o capacitate de prelucrare de 500 t/zi fiecare, prevăzute cu recuperatoare de căldură, trei reactoare pentru reducerea oxidului de fier la magnetită, un sistem de răcire cu gaz reducător de generator, un separator magnetic uscat pentru granule mari, un separator magnetic umed pentru granule fine, o instalaţie de granulare şi sinterizare, o instalaţie de acid sulfuric şi o centrală electrică.

Societatea Montecatini foloseşte ca materie primă o piritä conţinînd 35% sulf, care este măcinată pînă la granule de 6 mm diametru. Pirita este prăjită în cuptorul cu pat fluidizat de 5 m diametru la o temperatură de 850°C, obţinîndu-se o hematită cu 35% fier şi 1% sulf, care este introdusă într-un al doilea cuptor cu pat fluidizat de 1,5 m diametru, în care prin injectare directă de păcură la 650—700°C se obţine un oxid de fie cu un conţinut de 45% fier.

Temperatura optimă se menţine constantă prin injectarea de apă.

Alegerea cuptoarelor de reducere de tip Fluosolid a fost determinată de recuperarea importantă de căldură pe care acestea o asigură şi, ca urmare, prin generarea unei importante cantităţi de energie electrică. Materialul redus este răcit într-o atmosferă de gaz inert şi supus apoi separării magnetice. Pentru sinterizare materialul concentrat pe cale magnetică este încălzit la temperatura de circa 700°C, temperatură la care are loc o desulfurare completă. Granulele obţinute conţin circa 66% fier.

Rezultatele obţinute în instalaţia descrisă au determinat dublarea liniei de prăjire şi de producţie cu eliminarea instalaţiei de regenerare a gazului de reducere. Acesta va fi înlocuit cu gazele provenite din arderea păcurii în cuptoare de reducere Fluosolid. Experienţele făcute prin această variantă s-au dovedit eficiente, reducîndu-se astfel numărul cuptoarelor în pat fluidizat de la trei la două. Prin extindere, instalaţia de la Follonica va consuma 2 200 t pirită/zi (35—37% S) producînd 2 200 t acid sulfuric/zi, 1 100 t minereu de fier/zi, granulat cu 66% fier, şi 700 000 kWh/zi.

★

Un grup de cercetători ai Institutului de chimie macromoleculară de pe lîngă Academia cehoslovacă de ştiinţe din Praga a pus la punct fabricarea industrială a unei ploi poliamide alcaline. Această poliamidă cu utilizări largi în confecţionarea diferitelor repere în construcţia de maşini are o structură cristalină mai stabilă decît silamida, iar la temperaturi ridicate prezintă deformaţii mai mici. De asemenea, noua poliamidă alcalină este mai dură şi mai elastică şi prezintă o absorbţie de apă mai redusă. Proprietăţile electrice sînt de asemenea superioare, iar din punct de vedere chimic rezistă la acetonă, benzine, amoniac, alcooli, uleiuri vegetale şi minerale, soluţii de săpun şi de săruri.

★

O nouă categorie de materiale plastice, în care alături de legăturile covalente apar şi legături ionice, a fost realizată în S.U.A. În macromoleculele acestor materiale, denumite ionomeri, ionii metalici, ca sodiul, potasiul, magneziul sau zincul, realizează legături ionice între lanţurile de polietilenă ale căror legături sînt covalente. În funcţie de natura ionului şi de concentraţia acestuia, ionomerii au proprietăţi diferite. Experimentările făcute pe baza unei instalaţii semiindustriale au determinat trecerea la construirea unei uzine, care va intra în funcţiune în anul viitor. Ionomerii vor fi folosiţi la confecţionarea ambalajelor, a conductelor, a substanţelor peliculogene datorită unei aderenţe foarte bune a obiectelor de uz casnic, precum şi ca adaos la izolaţii electrice, unde prezintă o rezistenţă bună la efectul Corona.

De asemenea, ionomerii se pretează a fi prelucraţi cu cantităţi mari de materiale de umplutură fără să-şi modifice proprietăţile fizico-mecanice.

Informaţii economice

În Anglia la Milford Haven va fi pusă în funcţiune în anul 1967 o rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 2 mil. t ţiţei/an. În profilul rafinăriei figurează o producţie de peste 200 000 t/an hidrocarburi aromatice, în care locul principal îl ocupă benzenul şi ciclohexanul.

★

La Thana în apropiere de Bombay a fost pusă recent în funcţiune prima instalaţie pentru fabricarea fibrelor poliesterice din India. Avînd o capacitate de producţie iniţială de 2 000 t/an, această uzină îşi va mări în curînd capacitatea la 4 500 t/an. Procedeul de fabricare adoptat este I.C.I. Materiile prime de bază, dimetiltereftalatul şi etilenglicolul, sînt în prezent importate, dar se preconizează fabricarea acestora în India în viitorul apropiat, la complexul de la Mafatlal. Necesarul de fibre poliesterice al Indiei a crescut rapid în ultimii ani şi se apreciază că la nivelul anului 1970 acesta va atinge 18 000 t.

★

Exportul de medicamente al R. P. Ungare s-a dezvoltat rapid în ultimii ani, atingînd în anul 1964 o valoare de 2 100 mil. forinţi. Anul trecut s-au exportat printre altele 37 t papaverină, 520 t sulfamide şi 147 t vitamine, precum şi produse hormonale, antibiotice, produse pentru tratamentul tulburărilor nervoase. Importatorii principali de medicamente maghiare sînt U.R.S.S., S.U.A. R.F.G., Danemarca, Elveţia Cuba şi India. Printre noile instalaţii construite în ultimii ani pentru dezvoltarea producţiei de medicamente figurează o instalaţie pentru fabricarea sulfamidelor, cu o capacitate de producţie de 600 t/an.

★

Producţia de gaze naturale a R. P. Ungare este în continuă dezvoltare ca urmare a descoperirii unor noi zăcăminte. Anul trecut s-au extras 784 mil. m^3, iar anul acesta se apreciază că nivelul extracţiei va atinge 1 100 mil. m^3. Paralel cu creşterea producţiei s-a extins şi reţeaua de conducte care leagă sondele din Hajduszoboszlo din estul ţării cu combinatele chimice de la Borsod şi de la Tisapalonia. Anul acesta reţelele de gaze se vor extinde pînă la Budapesta.

★

Producţia de conducte confecţionate din materiale plastice a crescut în R. F. Germană de la 25 000 t în 1963 la 37 000 t în anul 1964, aşteptîndu-se o nouă creştere în anul 1965. Paralel cu creşterea producţiei, preţul acestora este în continuă scădere. Astfel, pentru conductele din policlorură de vinil destinate transportului apei reci, dacă se ia preţul de vînzare din anul 1962=100, preţul de vînzare al acestora în anul 1963 a fost 84, iar în anul 1964 a fost 79.

★

R. D. Germană a contractat cu firma Lurgi din R. F. Germană achiziţionarea de la aceasta a unei instalaţii de anhidridă ftalică de înaltă puritate, cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an. Această instalaţie, care urmează a fi amplasată la Schkopau, va fi prima instalaţie industrială din lume în care anhidrida ftalică va fi distilată printr-un procedeu în întregime continuu. Acest procedeu a fost pus la punct de firma Lurgi împreună cu uzina Buna din R.D. Germană într-o instalaţie-pilot construită la aceasta din urmă. Atît pilotul cît şi noua instalaţie folosesc ca materie primă ortoxilenul.

★

În U.R.S.S., la Tschirnkent se construieşte de către firma vest-germană Uhde o instalaţie pentru obţinerea fosforului elementar, cu o capacitate de producţie de 41 000 t/an. Instalaţia va fi pusă în funcţiune în toamna anului 1966. Ea va cuprinde două cuptoare de cîte 50 MW fiecare. Rocile fosfatice care vor fi folosite ca materie primă se vor aduce din zăcămintele recent deschise din Kara Tau. Această instalaţie face parte dintr-o uzină pentru fabricarea acidului fosforic prin procedeul termic, procedeu care nu mai cîştigă teren în ţările din vestul Europei din cauza costului ridicat al energiei electrice în aceste ţări. Acidul fosforic produs în instalaţia menţionată va fi utilizat la fabricarea de îngrăşăminte şi detergenţi.

★

R. P. Ungară a contractat cu firma britanică Simon Carves o nouă instalaţie de polietilenă cu o capacitate de producţie de 24 000 t/an. Volumul contractului este estimat la peste 4 mil. lire. Noua instalaţie va fi amplasată în nordul ţării la 25 km de Miskolţ. Ca şi cealaltă instalaţie achiziţionată, noua instalaţie va cuprinde trei linii de polimerizare de înaltă presiune (procedeu ICI), avînd fiecare o capacitate de producţie de 8 000 t/an. Instalaţii similare au fost contractate de acelaşi furnizor cu R. P. Bulgaria şi cu R. P. Chineză.

★

Instalaţia de îngrăşăminte azotoase de la Goa — India îşi dublează capacitatea de producţie de la 80 000 la 160 000 t/an azot. Ca sortiment principal figurează fosfatul de amoniu şi alte îngrăşăminte azotoase.

★

Ionomerii au început să fie fabricaţi pe scară industrială de firma Du Pont în S.U.A., sub denumirea de Surlyn. Ei sînt copolimeri etilen-acrilici care conţin, înglobaţi, ioni metalici.

★

O instalaţie în întregime automatizată de nitrit de amoniu a fost recent pusă în funcţiune în Olanda de către societatea D.S.M., care este una dintre principalele producătoare de caprolactamă. Nitritul de amoniu se realizează prin trecerea unui amestec de aer-amoniac printr-un turn de reacţie în care gazele sînt în contact cu platina drept catalizator la temperaturi de circa 835°C.

★

În Canada se construieşte o instalaţie pentru fabricarea monomerilor acrilici pornind de la acid acetic obţinut prin procedee petrochimice. Acidul acetic este supus unei pirolize la cetenă, şi apoi pus în reacţie, ca formaldehida, pentru a forma betapropiolactonă, care se transformă cu uşurinţă în acid acrilic. Acidul acrilic este apoi esterificat la acrilaţi.

★

R. D. Germană a achiziţionat de la firma engleză Petrocarbon o instalaţie pentru fabricarea antidăunătorilor, în valoare de 1,6 mil. lire. Materiile prime principale necesare sînt acidul propionic, crezolii şi alţi acizi organici. Punerea în funcţiune a acestei instalaţii care va produce în principal ierbicide selective, precum şi o largă gamă de produse intermediare este prevăzută la începutul anului 1967.

★

Reducerea preţului de cost al acetaldehidei prin obţinerea din etilenă a determinat

utilizarea acesteia ca materie primă de bază la o nouă uzină pentru fabricarea alcoolilor superiori în Japonia. Această uzină, construită acum doi ani de o firmă engleză, pe baza unei tehnologii puse la punct de japonezi, dispune de o capacitate de producţie de 25 000 t/an butanol şi 12 000 t/an octanol. În această instalaţie acetaldehida este trecută, prin condensare aldolică, în acetaldol, care este deshidratat la aldehidă crotonică şi apoi hidrogenată la aldehidă butirică şi *n*-butanol brut în proporţii variabile. *n*-Butanolul este supus purificării, iar aldehida butirică este supusă unei noi condensări cu formare de octanol.

★

Pe baza unor studii efectuate de către F.A.O. din cadrul Organizaţiei Naţiunilor Unite, consumul mondial de îngrăşăminte este estimat la peste 53 mil. t în anul 1970, respectiv la peste 80 mil. t în anul 1980. În anul 1962—1963 producţia mondială de îngrăşăminte este estimată la 33,1 mil. t, marcînd o creştere de 5,6% faţă de anul 1961—1962. Indicele cel mai mare de creştere l-au cunoscut îngrăşămintele azotoase cu 9%, urmate de cele fosfatice cu 6% şi de cele potasice cu 1,6%.
Consumul mondial de îngrăşăminte a atins în anul 1962—1963 32,5 mil. t, marcînd o creştere de 8% faţă de anul 1961—1962, cînd consumul mondial a atins 30,07 mil. t.

★

R. P. Bulgaria a contractat cu firma vest-germană Krupp achiziţionarea unei instalaţii pentru separarea *p*-xilenului dintr-un amestec de xileni, precum şi o instalaţie pentru fabricarea dimetiltereftalatului. În continuare firma Lurgi va livra şi o instalaţie pentru fabricarea fibrelor poliesterice cu o capacitate de producţie anuală de 10 000—12 000 t/an.

★

După unele estimări făcute în străinătate, producţia chimică mondială a crescut cu 11% în anul 1964 în raport cu anul 1963. Locul întîi îl ocupă S.U.A., care după aceleaşi surse a produs în anul 1964 36,4% din totalul producţiei mondiale de produse chimice. Un al doilea mare producător este U.R.S.S., care a produs 9,5% din totalul producţiei mondiale de produse chimice. R. F. Germană ocupă locul trei cu 7,3%, iar locul patru Japonia cu 7%.

★

R. S. Cehoslovacă a contractat cu grupul italian ENI achiziţionarea unei instalaţii de etilenoxid, în valoare de 10 mil. dolari, care urmează a se construi la Bratislava. Această instalaţie va dispune de o capacitate de producţie de 30 000 t. Ca materie primă se va folosi etilena din complexul petrochimic de la Bratislava, în curs de construcţie, cu concursul unei firme britanice şi care va dispune de o producţie de 60 000 t/an etilenă şi 35 000 t/an propilenă.
Procedeul de oxidare a etilenei cu ajutorul aerului este pus la punct de firma Scientific Design.

★

În R. F. Germană firma Hoechst construieşte o instalaţie pentru fabricarea oxidului de etilenă cu o capacitate anuală de producţie de 40 000 t/an. Principalul consumator de etilenoxid va fi etilenglicolul necesar extinderii producţiei de fibre poliesterice.

★

R.S.F. Iugoslavia a contractat cu un grup de firme franceze, italiene şi belgiene livrarea unui combinat de îngrăşăminte azotoase în valoare de 40 mil. dolari. Acest combinat care urmează a fi construit la Kutina, la 70 km sud-est de Zagreb, va folosi ca materie primă gazele naturale din regiune. În cadrul combinatului figurează următoarele instalaţii: o instalaţie de uree cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an şi o instalaţie de îngrăşăminte complexe cu o capacitate de producţie de 450 000 t/an.
Instalaţia de amoniac necesară realizării acestui profil va fi proiectată şi livrată de un grup de firme franceze.

★

R. P. Polonă a contractat cu firma vest-germană Linde achiziţionarea unei instalaţii de cracare a produselor petroliere pentru obţinerea a 67 000 t/an etilenă şi 41 000 t/an propilenă. Instalaţia urmează a se construi în imediata apropiere a rafinăriei de la Plock.

★

Pentru construirea complexului de îngrăşăminte azotoase de la Rulawi din R.P.Polonă, societatea franceză Kaltenbach a concesionat licenţa pentru fabricarea azotatului de amoniu. Procedeul concesionat a fost pus la punct între anii 1957 şi 1962 şi aplicat industrial între timp în Anglia la o instalaţie de 200 t/zi, în R.S.F. Iugoslavia la o instalaţie de 760 t/zi şi în R.D. Germană la o instalaţie de 1 600 t/zi.
Firma engleză Simon Carves şi firma daneză Topsoe livrează instalaţii de amoniac, iar firma vest-germană Didier instalaţia de acid azotic, pe baza unei licenţe Stamicarbon.

★

Uniunea Sovietică a contractat cu firma vest-germană Didier achiziţionarea unei instalaţii de îngrăşăminte complexe cu o capacitate de producţie de 460 000 t/an. Instalaţia, care va fi pusă în funcţiune în vara anului 1967, va produce un îngrăşămînt cu 17% N, 17% P_2O_5 şi 17% K_2 folosind ca materii prime acid fosforic,acid azotic, amoniac şi clorură de potasiu.
Procedeul de fabricare folosit este Stamicarbon.

★

Consumul de carbid al Japoniei este estimat anul acesta la 1,7 mil. t, cu mai puţin de 70 000 t în comparaţie cu anul 1963. Scăderea acestui consum se datoreşte trecerii unor consumatori de acetilenă pe etilenă. În afara clorurii de vinil, care a început să treacă pe etilenă încă de acum doi ani, anul acesta fabricaţia de acid acetic şi de acetaldehidă nu va mai folosi acetilena din carbid, utilizînd tot materii prime petrochimice.

★

În anul 1964 producţia de îngrăşăminte azotoase a Indiei a atins 224 579 t faţă de 219 275 t în anul 1963. Pentru anul 1968 industria indiană de stat va dispune de o capacitate de producţie de 790 500 t îngrăşăminte, din care 637 000 t azot şi 153 500 t P_2O_5. Separat de aceasta, statul a acordat autorizaţii unor firme particulare pentru construirea unor capacităţi de producţie de 516 000 t azot.

★

În R. F. Germană se construieşte a Wilhelmshaven o instalaţie pentru fabricarea bioxidului de titan cu o capacitate de producţie de 150 000 t/an. Această instalaţie necesită anual 400 000 t minereu şi 670 000 t acid sulfuric. Acidul sulfuric va fi produs într-o instalaţie care se construieşte pe aceeaşi platformă industrială. Pentru depozitarea ilmenitei se prevăd spaţii de depozitare cu o capacitate de 100 000 t. Ilmenita se va importa din Norvegia. Procedeul folosit în noua instalaţie va fi cel clasic prin sulfat.

★

În Anglia, I.C.I. construieşte două noi instalaţii pentru fabricarea clorurii de vinil monomer prin procedeul de oxiclorurare a etilenei. La punerea în funcţiune a acestor instalaţii, apreciată pentru anul 1967, instalaţia I.C.I. de clorură de vinil din acetilenă prin procedeul BASF în curs de terminare riscă să nu mai fie rentabilă pentru a fi menţinută în funcţiune.

★

În S.U.A. s-a proiectat o uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 500 000 t/an, a cărei construcţie începe în vara acestui an. Se apreciază că această uzină va fi pusă în funcţiune la începutul anului 1967. Ca materie primă se vor folosi gazele naturale.

★

În Japonia se preconizează construirea a două uzine de acid sulfuric avînd fiecare o capacitate de producţie de 1 000 t/zi. Ca materie primă se va folosi sulful importat din Canada. Producţia de acid sulfuric realizată în aceste uzine va fi folosită la fabricarea îngrăşămintelor.

Cărți noi

IONESCU, T., BOLTUȘ—GORUNEANU, M., CONSTANTINESCU, S, și MOȚOC, N.

Ape industriale și reziduale. Editura tehnică, București, 1964, 368 p., 109 fig., 38 tabele, format 250×175 mm.

Lucrarea cuprinde prezentarea în mod sistematic și explicit a multiplelor aspecte ale problemelor de ape, reprezentînd prin aceasta un valoros material documentar de bază. Faptul că în lucrare se fac dese referiri la standardele în vigoare la noi în probleme de ape constituie un ajutor prețios pentru practica din țara noastră.

În prima parte a lucrării sînt arătate condițiile pe care trebuie să le îndeplinească apele și principiile de tratare a apelor industriale și reziduale. Se cercetează amănunțit caracteristicile fizico-chimice și componentele apelor, subliniindu-se concentrațiile admise pentru fiecare cation sau anion și efectul creșterii concentrației sale asupra calității apelor. Sînt aduse completări cu date privitoare la indicatorii bacteriologici și biologici avînd în vedere nu numai importanța pe care o au acestea din punct de vedere sanitar, ci și industrial în anumite tehnologii, în procese de coroziune sau epurare. Studiul purificării și corectării calităților apelor industriale este întocmit pe operații-tip, analizîndu-se principiile de lucru și aspectele teoretice, factorii care influențează procesul, precum și modul de desfășurare a operațiilor. În cazul folosirii reactivilor pentru tratare se indică proprietățile lor și modul de utilizare, care sînt foarte importante pentru practică. În acest mod sînt prezentați coagulanții anorganici și substanțele clorigene. Ar fi fost util să se dezvolte în aceeași măsură și coagulanții pe bază de polimeri, arătîndu-se și în cazul lor condiții și domenii de utilizare, eficacitate etc. Diversele instalații folosite pentru coagularea, filtrarea și dezinfectarea apelor sînt bine și clar expuse. Ar fi fost indicat, poate, să se acorde această atenție și instalațiilor pentru tratarea biologică a apelor, mai ales că la epurarea apelor reziduale se acordă o mare atenție acestor procedee. De asemenea, nu s-au dezvoltat probleme de decontaminare a apelor (care apar în cazul utilizării radioizotopilor în industrie). Dintre procedeele de dedurizare a apei, demineralizare și desiliciere, o atenție specială s-a acordat procedeelor moderne cu schimbători de ioni.

Normele de deversare a apelor reziduale în receptoare naturale preced partea a doua a cărții consacrată tratării apelor reziduale. După specificul fiecărei industrii sînt studiate procedeele propuse pentru tratarea apelor în funcție de constituenții prezenți. Autorii studiază aceste procedee critic, arătînd condițiile și avantajele aplicării unuia sau altuia dintre procedee, precum și posibilitățile de recuperare a constituenților valoroși din apele reziduale, subliniind totodată soluțiile cele mai simple și mai economice. În acest mod sînt tratate apele reziduale din industria siderurgică și din metalurgia neferoasă, cele de la uzinele galvanotehnice, de la uzinele cocsochimice, din industria petrochimică și cea petrolieră, din industria de celuloză, din industria textilă etc., prezentîndu-se un bogat material documentar pentru fiecare caz.

Pentru diverse industrii chimice s-au consacrat capitole speciale în care sînt tratate probleme de epurare a apelor reziduale de la fabricarea îngrășămintelor agricole, explozivilor, sodei calcinate, pigmenților minerali, fitofarmaceuticelor, medicamentelor și antibioticelor, detergenților, acizilor grași, coloranților etc. Pentru cele mai multe dintre apele reziduale respective se discută pe larg problemele de epurare, procedeele cele mai indicate etc., deși în unele cazuri era bine să se dezvolte mai mult aceste probleme (detergenți, coloranți). Cartea este de mare utilitate practică și interesează mult specialiștii preocupați de problemele de ape industriale.

FILIP, I. și alții.

Tehnologia fabricării aluminei și a aluminiului. Editura didactică și pedagogică, București, 1964, 444 p., 160 fig., 49 tabele, format 220× 160 mm.

Destinată tehnicienilor din această industrie, lucrarea cuprinde toate aspectele legate de fabricarea aluminei și a aluminiului. De la materiile prime și pînă la problemele de automatizare și control autorii au abordat cu competență problemele ce se ivesc în aceste fabricații. Dacă s-a acordat o atenție deosebită anumitor procedee în dauna altora, aceasta se datorește faptului că s-a urmărit dezvoltarea procedeelor aplicate la noi în țară, pentru ca lucrarea să capete o mai mare utilitate practică.

În prima parte a cărții se face «o introducere» în domeniu. Sînt discutate pe larg materiile prime folosite, se dau schemele generale de fabricare a aluminei și a aluminiului, precum și a produselor auxiliare.

Fabricării aluminei îi este consacrată partea a doua, care ocupă aproape umătate din volumul lucrării. Ca procedeu de bază pentru obținerea aluminei se studiază procedeul Bayer. Problemelor teoretice și de tehnologie li s-a acordat cea mai mare atenție, prezentarea descriptivă a utilajelor fiind pe un plan cu totul secundar. Urmărind să asigure cadrelor tehnice o pregătire temeinică, autorii studiază foarte atent sistemul Na_2O-Al_2O_3-H_2O, și în condițiile stărilor de echilibru al acestui sistem este examinat procedeul Bayer. Pe baza diagramelor de stare prezentate, sînt analizate condițiile care influențează gradul de saturare a soluției de aluminat cu alumină — stabilitatea soluțiilor —, pe baza cărora se stabilesc condițiile optime de lucru. Prezentarea fiecărei faze tehnologice este făcută în modul următor: se studiază amănunțit procesele care au loc, examinînd toate reacțiile și condițiile de desfășurare. Numeroasele diagrame folosite pentru studiul factorilor care intervin

dau o privire completă asupra desfăşurării proceselor. Prezentarea tehnologiei fazei este însoţită de scheme foarte utile. Posibilităţile de îmbunătăţire a procedeului Bayer sînt bine analizate, subliniindu-se rezultatele obţinute prin încercări industriale, mai ales în cazul leşierii cu var şi sodă.

Pentru valorificarea bauxitelor silicioase şi a sienitelor nefelinice este expus pe larg procedeul cu sinterizare. Subliniind avantajele fiecăruia dintre procedeele examinate se prezintă şi procedeele combinate (Bayer şi sinterizare), scoţîndu-se în evidenţă aspectele economice.

După o trecere în revistă a altor procedee de fabricare, a aluminei în partea a treia autorii examinează tehnologiile pentru prepararea auxiliarilor folosiţi la obţinerea aluminiului: fabricarea criolitului, a fluorurii de sodiu şi a trifluorurii de aluminiu, precum şi modul de obţinere a electrozilor.

Cea de-a patra parte a cărţii este consacrată fabricării aluminiului şi a aliajelor. Sînt studiate cauzele care influenţează randamentele (şi pierderile), după care sînt descrise pe larg diversele utilaje folosite la electroliză, la prelucrare ulterioară, la turnare, la rafinare etc. Diversele procedee electrotermice pentru obţinerea aliajelor aluminiu-siliciu şi pentru separarea aluminiului din aceste aliaje sînt examinate succint.

Aspectele controlului fabricaţiei şi al automatizării întregesc această lucrare, deosebit de utilă tuturor cadrelor tehnice care lucrează în această ramură industrială.

Cărţi noi intrate în Biblioteca Centrului de documentare al industriei chimice

Churchman, C. ş.a. *Elements de recherche opérationelle.* Elementele cercetării operaţiilor de fabricaţie. Dunod, Paris, 1961, 572 p.

Kabanov, F. I. *Radioacctivnie izotopi v himii.* Izotopi radioactivi în chimie. Gosatomizdat, Moskva, 1963, 68 p.

Kaufmann, A. *Méthodes et modèles de la recherche opérationelle.* Metode şi modele ale cercetării operaţiilor de fabricaţie. Dunod, Paris, 1962, 534 p.

Miller, D. W. ş.a. *Fonction de direction et recherche opérationelle.* Funcţia de dirijare şi de cercetare a operaţiilor de fabricaţie. Dunod, Paris, 1964, 412, p.

Kaufmann, A. ş.a. *La méthode du chemin critique.* Metoda « Căi critice ». Dunod, Paris, 1964, 169 p.

Masse, P. *Le choix des investissements — critères et méthodes.* Alegerea investiţiilor. Dunod, Paris, 1964, 501 p.

*** *World economic survey* 1963. II. *Current economic developments.* Dare de seamă economică mondială. II. Dezvoltările economice actuale. New York, United Nations, 1964, 120 p.

Staab, H. *Einführung in die theoretische organische Chemie.* Introducere în chimia organică, teoretică. Weinheim, Verlag Chemie, 1962, 760 p.

Sykes, P. *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Eine Einführung.* Mecanisme de reacţie în chimia organică. Introducere. Weinheim, Verlag Chemie G.m.b.H., 1964, 261 p.

*** *Proceedings of the third international congress on catalysis.* Lucrările celui de-al treilea Congres internaţional de cataliză. Amsterdam 20—25 July 1964, I, Amsterdam North-Holland Publishing Company, 1965, 762 p.

*** *Proceedings on the third international congress on catalysis.* Lucrările celui de-al treilea Congres internaţional de cataliză. Amsterdam 20—25 July 1964, II, Amsterdam North-Holland Publishing Company, 1965, 681 p.

Karpuhin, P. P. şi Korotenko, T. A. *Activnie hrasiteli.* Coloranţi activi. Gostehizdat, U.R.S.S. Kiev, 1963, 132 p.

Revue roumaine de chimie

Tome 10, No 1 — Janvier 1965

I. G. Murgulescu and T. Oncescu, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of Mn (III) complex oxalates in solution.

P. Spacu, I. Albescu und E. Dragomir, Refraktometrisches Studium der Bildung der Yterbiumhalogenidkomplexe in wässriger Lösung.

C. Nicolau and E. Angelescu, Electron spin resonance investigations on soluble organometallic catalysts.

F. Popea, M. Mavrodin, E. Antonescu und S. Ploştinaru, Physikalisch-chemisches Studium des Systems Uranylnitrat-Schleimsäure.

P. Spacu, F. Popea und C. Tohăneanu, Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium der Systeme: $UO_2^{+2} - CH_2ClCOO^-$; $UO_2^{2+} - CHCl_2COO^-$; $UO_2^{2+} - CCl_3COO^-$.

P. Spacu, F. Popea und C. Tohăneanu, Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium des Systems $UO_2^{2+} - CH_2BrCOO^-$.

P. Spacu, F. Popea und C. Tohăneanu, Spektrophotometrisches und konduktometrisches Studium des Systems $UO_2^{2+} - CH_2JCOO^-$.

P. Spacu, F. Popea, C. Lepădatu und C. Tohăneanu, Der Induktiveffekt der Halogene auf die Beständikgeit in wässriger Lösung der Uranylionenverbindungen mit einigen Halogenderivaten der Essigsäure.

C. Drăgulescu und P. Costinescu, Bestimmung von Gallium in Bauxiten mit Hilfe von Kristallviolet.

M. Hrihorov, D. Feldman and Cr. Simionescu, Researches on acrylonitrile photopolymerization in the presence of some lanthanides.

D. Bîrcă-Gălăţeanu, C. Chiriţă, C. Demetresco et Al. Mavrodin, La synthèse et l'étude spectroscopique dans l'infrarouge de la structure de nouveaux diarylsulfonehydrazidones à effet antituberculeux.

F. Hodoşam, A. Pop-Gocan and N. Şerban, Synthesis starting from hyodesoxycholic acid.

S. Bădilescu and I. Bădilescu, Hydrogen bonds. Part I. The infrared study of the strength of hydrogen bond in some polyhydroxyacetylbenzenes.

Tome 10, No 2, — Février 1965

I. G. Murgulescu et St. Zuca, Viscosité des sels individuels à l'état fondu. Note III.

I. G. Murgulescu et St. Zuca, Viscosité des mélanges binaires des sels fondus. Les systèmes: KCl + NaCl, KCl + KBr, $PbBr_2$ + KBr.

E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Banciu and C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions. I. Ring expansions during solvolysis of the 9,10-Bis (hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene ditosylate.

E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions. II. Reversible rearrangements of some derivatives of 1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-methanol and 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-ol.

E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu and C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions. III. Recombinations in ion pairs during some rearrangements in the dibenzocycloheptatrienyl-methyl and dibenzocycloöctatriennyl systems.

E. Ciorănescu, A. Mihai, G. Mihai, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions, IV. Reversible rearrangements in the dibenzobicyclo [2.2.2] octadiene and dibenzobicyclo [3.2.1] octadiene systems.

V. Ioan, M. Popovici, E. Moşanu M. Elian and C. D. Nenitzescu, Syntheses of tricyclic ketones containing a cyclopropane ring.

Al. Duca et T. Budiu, Les cobaltimolybdates. Etude polarographique et chromatographique.

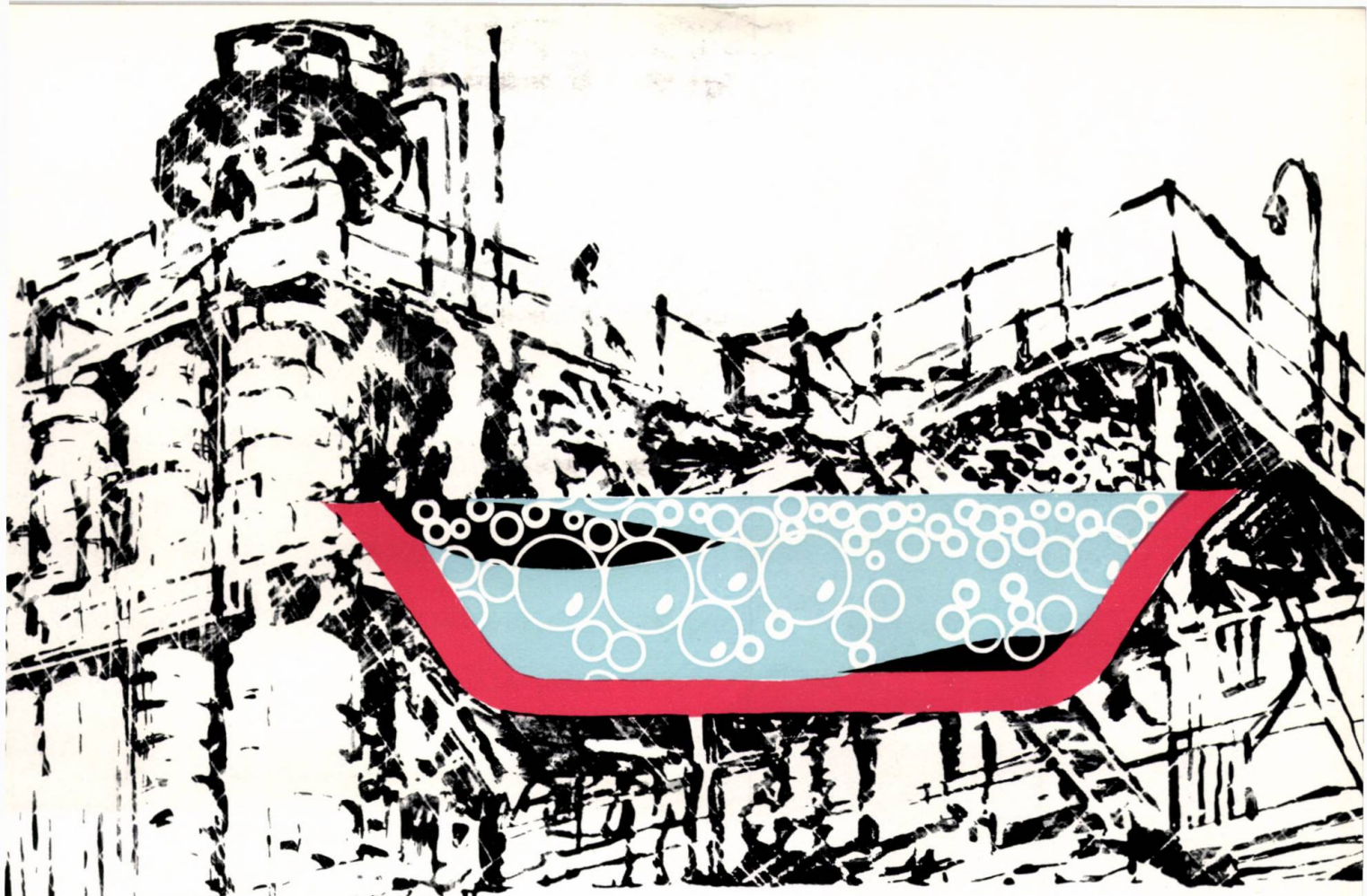
Rectificare

Fotografia de la p. 277 din nr. 5/65, reprezintă Uzinele sodice Govora; fotografia de la p. 352 nr. 6/65 reprezintă fabrica de acid azotic de la Combinatul de îngrăşăminte cu azot, Piatra Neamţ.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr, 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimiec. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. **Index 43404**

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT



Un élément actif de qualité supérieure dans la composition des détergents et des savons

TRIPOLYPHOSPHATE DE SOUDE FABRIQUÉ EN ROUMANIE

min. 90% $Na_5P_3O_{10}$ (56% P_2O_5)

Exportateur:

CHIMIMPORT

BUCAREST — ROUMANIE
10, Bd. REPUBLICII B. P. 525
TÉLEX: 184 et 185 — TÉLÉPHONE: 16.06.36
TÉLÉGRAMME: CHIMIMPORT — BUCAREST

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE

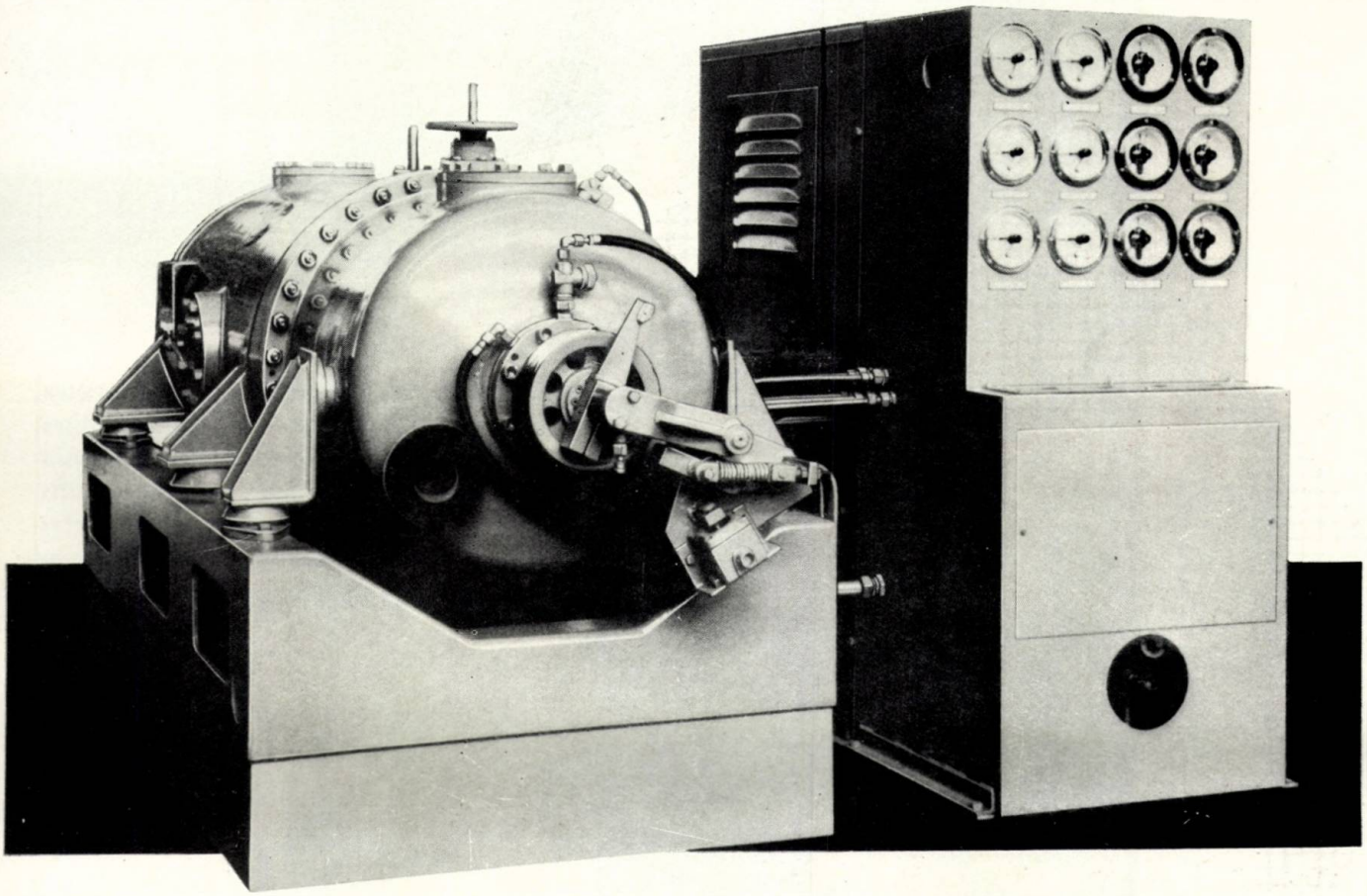
Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an:

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN—BUKAREST ✦ 4, Piața Rosetti ✦ Postfach: 801 ✦ Telex: 362 und 363 ✦ Internationaler Fernruf 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN—Bukarest

ROMANIA
EXPORTLEMN

EXPORTLEMN

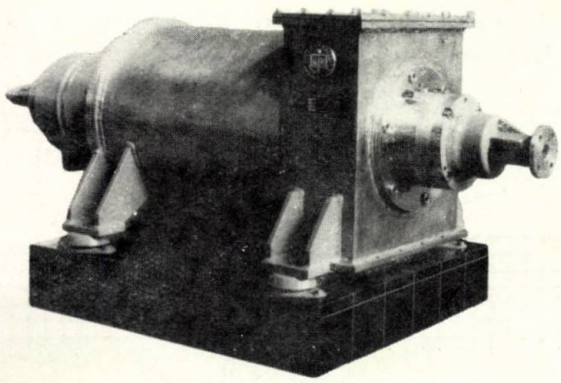


KVZ 42 „rezistent la presiune"

și

KVZ 25

completează seria decantoarelor fabricate de uzina noastră.



În prezent livrăm:

KVZ 25 – debit de alimentare circa 2 m^3/h pentru instalații pilot sau de capacitate redusă.

KVZ 42 – debit de alimentare pînă la 20 m^3/h.

KVZ 42 A – pentru procese simple de separare ca prelucrarea nămolurilor, prelucrarea făinii de pește etc.

KVZ 751 – debit de alimentare pînă la 45 m^3/h.

Mașinile se livrează și în execuții rezistente la presiune (pînă la 15 at) și etanșe la gaze.

Se pot comanda la alegere tambure conice sau cilindric—conice.

Alte amănunte în:

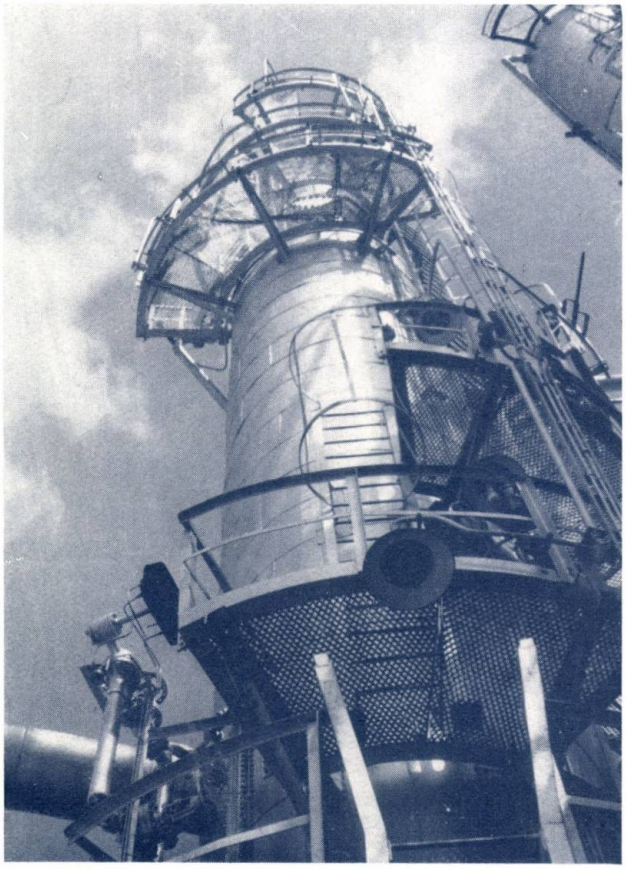
Prospectul 3GI — centrifuge de decantare KVZ.

Prospectul 5CI — deshidratarea nămolurilor.

KVZ 42 A pentru prelucrarea continuă a peștelui.

KRAUSS-MAFFEI-IMPERIAL

MÜNCHEN—R. F. G.—TANNENWEG 4



RAFFINERIES DE PÉTROLE complètes, pour différents produits — combustibles, lubrifiants ou les deux —, installations complètes, accroissement des capacités de raffinage des raffineries existantes ou de certaines installations, ainsi que l'équipement pour raffineries de pétrole.

Exportateur

INDUSTRIALEXPORT

2, Rue Gabriel Péri
BUCAREST—ROUMANIE
Téléphone 116; Télex 214
Télégrammes INDEXPORT—Bucarest

Dans le cadre des livraisons pour raffineries de pétrole, Industrialexport exécute avec des spécialistes hautement qualifiés, des projets, des études et des recherches, livre l'équipement nécessaire au niveau de la technique moderne et accorde son assistance technique pour la construction, le montage et la mise en service de l'équipement fourni, assurant en même temps la formation du personnel d'exploitation.

GRÓFI MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

INDUSTRIALEXPORT

UIC VALEA CĂLUGĂREASCĂ

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenților și a hîrtiei. Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranților și în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenților

Rodalit utilizat în industria textilă

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră și alimentară

Superfosfat de calciu, simplu și granulat, utilizat în agricultură ca îngrășămînt

Fluosilicat de sodiu utilizat în construcții și pentru emailuri

Cement de cupru utilizat în metalurgia neferoasă

PRODUSE SULFURICE

PRODUSE FOSFATICE

Fosfat trisodic utilizat ca dedurizant al apei la cazanele de abur

Fosfat disodic utilizat în industria detergenților

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

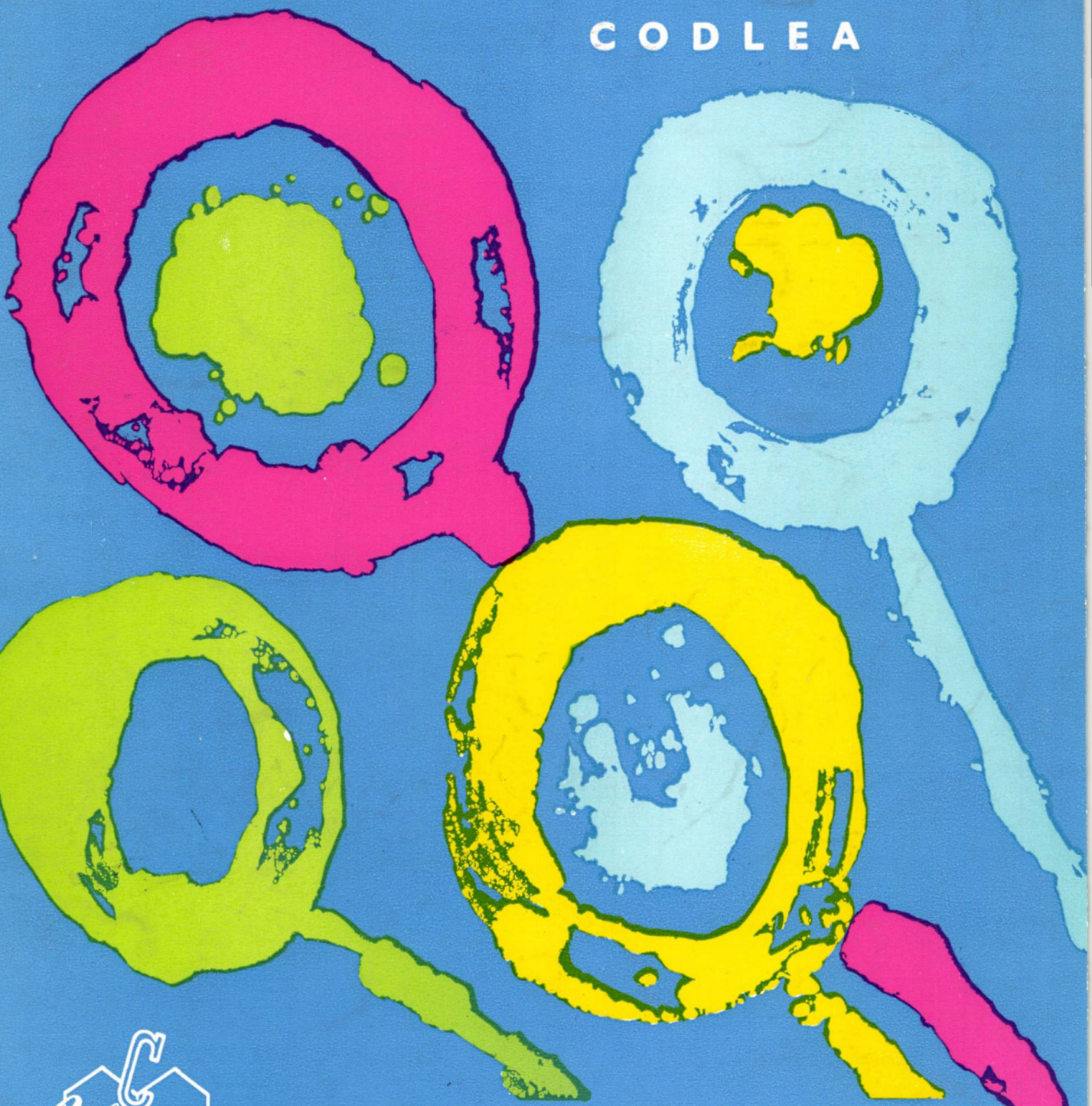
Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Săruri de fosfatare:
Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea și tragerea țevilor la rece
Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite
Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la fricțiune

UZINA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

1966 JAN 19

COLOROM
CODLEA



Coloranți pentru industria textilă și de pielărie, produse intermediare, hîrtie heliografică, produse ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLORANTI SEMILÎNĂ
COLORANȚI LACROCEL

E 1446

R

9

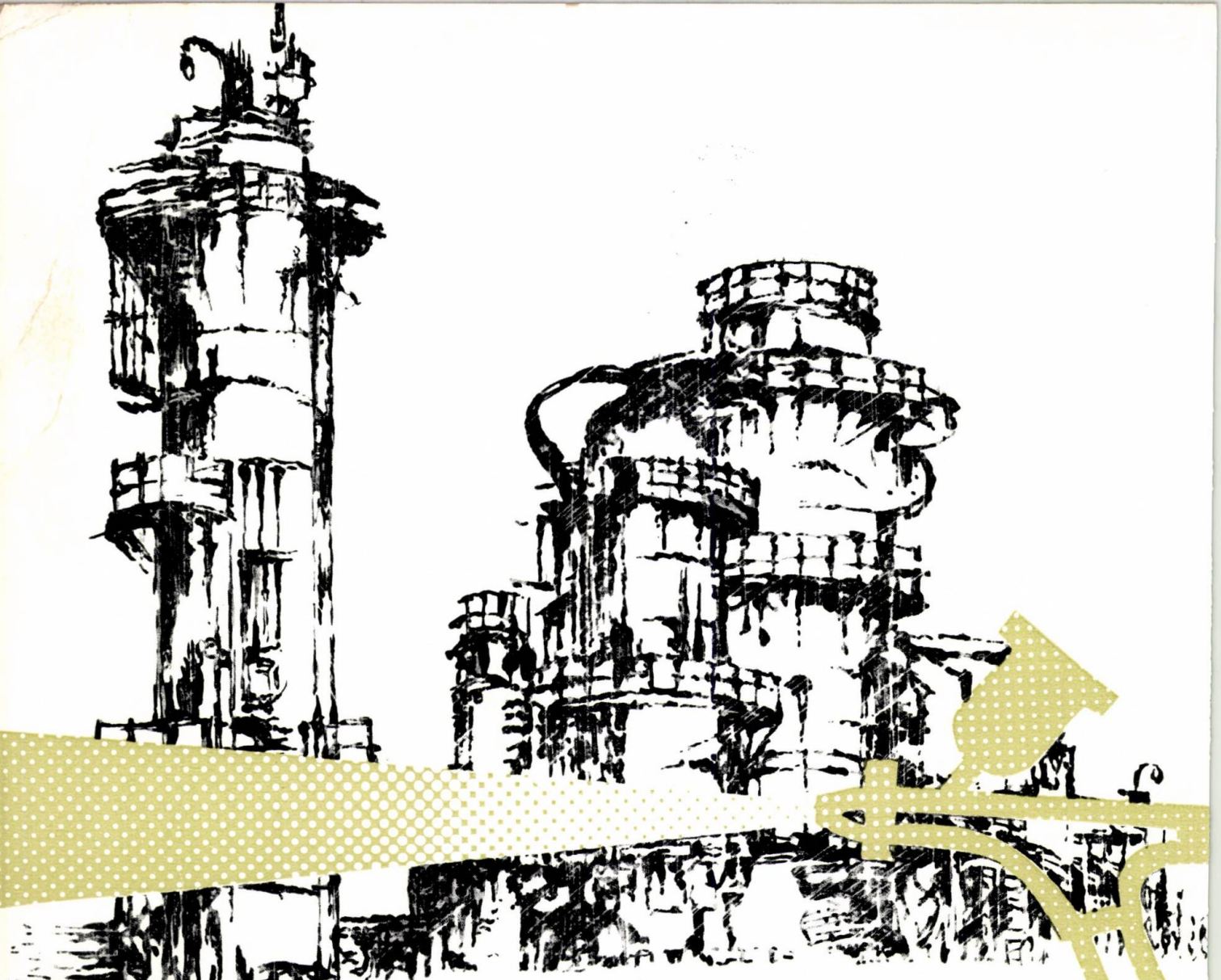
SEPTEMBRIE 1965 • Vol. 16, p. 407 — 472

•

BUCUREȘTI • ROMÂNIA

REFERAL

REVISTA DE CHIMIE



SOLVANTS FABRIQUÉS EN ROUMANIE

PRODUITS DE QUALITÉ SUPÉRIEURE

ACETONE
CHLOROFORME
TRICHLORÉTHYLÈNE
TÉTRACHLORETHANE

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

BUCAREST — ROUMANIE
10, BD. REPUBLICII B. P. 525
Télex: 184 et 185 — Téléphone: 16.06.36
Télégrammes: CHIMIMPORT — Bucarest

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

GH. MIRCEA 407—409 Fabricarea anozilor şi a pastei de căptuşire a cuvelor de electroliză pentru industria de aluminiu

GH. MACAVEI 410—418 Consideraţii privind fabricarea carbidului după procedeul oxitermic

I. TOMA, V. CRĂCIUNESCU şi V. BĂBĂIŢĂ 419—423 Consideraţii asupra capacităţii de producţie în industria chimică

H. GUNESCH şi J. BRANDSCH 424—427 Despre puterea coloido-protectoare a alcoolului polivinilic

F. BIAZZI, E. PALTIN, F. IOHAN, M. ZAHARIA şi I. ONOCA 428—433 Amide ca produse auxiliare în fabricarea materialelor plastice. Nota II. Consideraţii asupra formării amidelor prin reacţia acizilor graşi cu ureea

I. DRĂGUŞIN 434—439 Aspecte tehnico-economice privind procedeele industriale de fabricare a alcoolilor graşi

I. DOROBANŢU 440—442 Folosirea modelării electronice pentru studierea proprietăţilor statice şi dinamice ale procesului de rectificare

A. CAŢI, GH. PETCU şi N. VIŞINOIU 443—446 Unele aspecte ale creşterii productivităţii muncii în industria chimică

L. FEY, I. SCHWARTZ şi A. BECEANU 447—448 Titrarea biamperometrică a unor intermediari ai degradării acidului hiodezoxicolic

SCURTE COMUNICĂRI

T. LÁSZLÓ 449—450 Dispozitiv pentru frînarea automată a centrifugelor de laborator electrice neautomatizate

I. BULETE şi I. POPA-ZELETIN 450 Clorura de fenaciloximnervatil (CFON)—un nou antidot împotriva intoxicaţiilor cu compuşi organo-fosforici

Z. GHERŞIN 450—451 Determinarea ciclohexanonoximei în aer

CRONICĂ

452—455

PROTECŢIA MUNCII

V. GALEA, E. T. BÎRSAN şi I. URAY 456—458 Agenţi decontaminanţi anorganici naturali faţă de ^{134}Cs şi un amestec de ^{90}Sr şi ^{134}Cs în apă

DOCUMENTARE

459—469

INFORMAŢII ECONOMICE

470—471

CĂRŢI NOI

471—472

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă complexul cuptorului IV de carbid de la Combinatul chimic — Tîrnăveni.

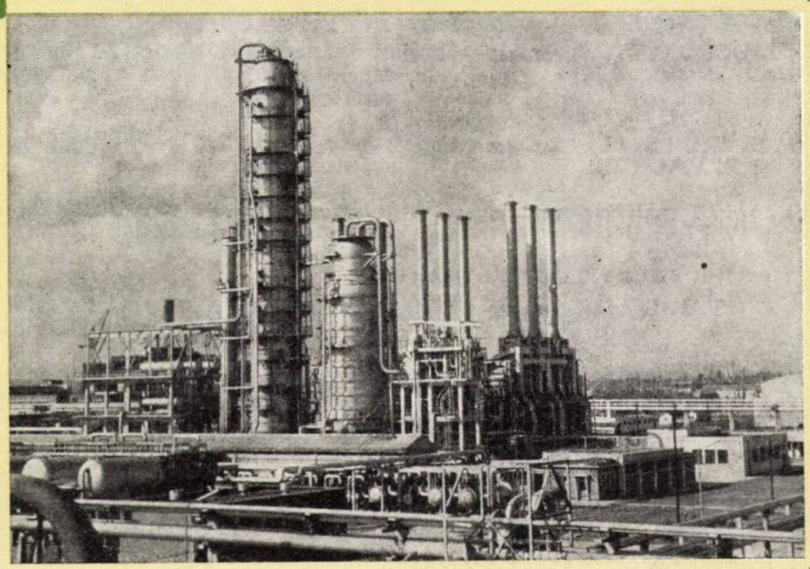
Our frontcover shows a new carbide factory at the chemical plant Tîrnăveni.

На I-ой обложке: Карбидная фабрика в химкомбинате Тэрнэвени.

INDUSTRIALEXPORT

assure grâce aux Instituts et aux usines spécialisés de Roumanie la construction D'USINES et D'INSTALLATIONS CHIMIQUES et exécute

— des travaux de recherche
— des projets
— la livraison d'équipement et d'outillages
— le montage et la mise en route des installations livrées ainsi que la formation du personnel d'exploitation.



BUCAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROUMANIE

2, RUE GABRIEL PÉRI
BUCAREST — ROUMANIE
TÉLÉPHONE 116; TÉLEX 214

INDUSTRIALEXPORT

Contents

GH. MIRCEA,

The manufacture of anodes and lining paste of electrolysis vats for the aluminium industry 407

GH. MACAVEI,

Some considerations concerning the carbide production by the oxithermic process 410

I. TOMA, V. CRĂCIUNESCU and V. BĂBĂIȚĂ,

Some observations regarding the production capacity in the chemical industry .. 419

H. GUNESCH and J. BRANDSCH,

Concerning the colloid protecting power of polyvinyl alcohol 424

F. BIAZZI, E. PALTIN, F. JOHAN, M. ZAHARIA and I. ONOCA,

Considerations on the amide formation by the reaction of fatty acids with urea. II-nd Note 428

I. DRĂGUȘIN,

Some technical-economical aspects concerning the industrial fatty alcohol manufacturing processes 434

I. DOROBANȚU,

The utilization of electronic modelling for studying the static and dynamic properties of the rectification process 440

A. CAȚI, GH. PETCU and N. VIȘINOIU,

Some aspects of the labour productivity growth in the chemical industry ... 443

L. FEY, I. SCHWARTZ and A. BECEANU,

The biampermetric titration of some intermediates of the hyodesoxicholic acid degradation..... 447

BRIEF REPORTS

T. LÁSZLÓ,

A device for the automatic braking of non-automatized electrical laboratory centrifuges 449

I. BULETE and I. POPA-ZELETIN,

The phenacyloximenervatil chloride(CFON) as a new antidote against intoxications with organophosphoric compounds 450

Z. GHERȘIN,

The air-determination of cyclohexanonoxime 450

CHRONICLE 452

LABOUR PROTECTION

V. GALEA, E. T. BÎRSAN and I. URAY,

Natural inorganic decontaminating agents for ^{134}Cs and a mixture of ^{90}Sr and ^{134}Cs in water..... 456

DOCUMENTATION 459
ECONOMIC NEWS 470
NEW BOOKS 471

Gh. Macavei: **Some considerations concerning the carbide production by the oxithermic process.**

Some considerations concerning the utilization of mixed fuels in the oxithermic process are presented on the basis of heat and material balances for an oxithermic furnace producing 2,500 kg/h carbide with 80.5% C_2Ca.

The dimensioning equation for oxithermic furnaces established in the final part of the paper may be generalized to vertical furnaces in the ferrous and non-ferrous metallurgy.

Some estimations of the oxithermic furnace dimensions are indispensable in establishing the investment efforts required as compared with the electrothermic process, being basic elements of the technical-economic calculus.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 410
D.C. 661.842.621.041.001.13:669.041.001.13

I. Toma, V. Crăciunescu, and V. Băbăiță: **Some observations regarding the production capacity in the chemical industry.**

The interpretation, calculation and analysis of the production capacity in the chemical industry present some peculiarities in view of the complexity of manufacturing processes. The production capacity is shown to depend on a series of factors which have to be expressed both qualitatively and quantitatively.

A method of calculating and analysing the production capacity as a function of influencing factors is described.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 419
D.C. 66.012.42:338.062.13

H. Gunesch and J. Brandsch: **Concerning the colloid protecting power of polyvinyl alcohol.**

The authors suggest two methods of determining the colloid protecting power of polyvinyl alcohol. The experimental results indicate that the colloid protecting power of polyvinyl alchohol undergoes a change when the polymerization of vinyl acetate is done in the presence of polyvinyl alcohol.

The colloid protecting power of polyvinyl alcohol used as protecting colloid in the polymerization of vinyl acetate can only be defined in relation to the recipe and actual polymerization conditions.

Rev. Chim. 16, 9, p. 424
D.C. 678.744.72.01:541.183.611:678.744.442

I. Dorobanțu: **The utilization of electronic modelling for studying the static and dynamic properties of the rectification process.**

Some of the results obtained with analogical computers by studying the model of the binary rectification process are analysed.

The concentration distribution along the column height and the oscillations established under the action of some sinusoidal disturbances at the outlet of the system are determined for the methanol-water rectification mixture.

Some recommendations concerning the elaboration of the automatic regulating schemes of the rectification process are made on the basis of the results obtained.

Rev. Chim. **16**, 9 p. 440
D.C. 66.048.37.001.2—523.8

L. Fey, I. Schwartz and A. Beceanu: **The biampermetric titration of some intermediates of the hyodesoxicholic acid degradation.**

Analytical methods have been established for the intermediates of the lateral chain degradation of the hyodesoxicholic acid after the Meystre and Miescher method by the bromometric titration of the double bond with indication of the equivalence point by the biampermetric method.

A gravimetric method is also given for the determination of the 3,6,24-trihydroxi-24,24-diphenylcholane by precipitation from methanolic solution with BF_3 addition.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 447
D.C. 547.932:547.933.04:545.38

T. László: **A device for the automatic braking of non-automatized electrical laboratory centrifuges.**

A device for the automatic braking of electrical centrifuges which can be adapted to the rather high-speed simple laboratory centrifuges without braking system is described.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 449
D.C. 66.067.53—596

V. Galea, E. T. Bîrsan and I. Uray: **Natural inorganic decontaminating agents for ^{134}Cs and a mixture of ^{90}Sr and ^{134}Cs in water.**

The authors determined the decontamination yields obtained for ^{134}Cs alone or mixed with ^{90}Sr and ^{90}Y. The solutions investigated (of 2.10^8pC) have been prepared with distilled water or water from the Someșul Mic river and the decontaminating agents were crude gypsum, commercial superphosphate and four bentonite variants. The determinations were made for both solutions according to the quantity of added decontaminating agent or by coupling two bentonites in different proportions and also considering the *p*H.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 456
D.C. 628.54:546.36.02:546.42.02:661.183.1

Содержание

Г. МИРЧА,
Производство анодов и пасты для футеровки электролизных ванн необходимых для алюминиевой промышленности **407**

Г. МАКАВЕЙ,
К вопросу производства карбида по окситермическому способу **410**

И. ТОМА, В. КРЭЧУНЕСКУ и В. БЭБЭИЦЭ,
Вопросы производственной мощности в химической промышленности **419**

Х. ГУНЕШ и Ж. БРАНДШ,
О коллоидно-защитной способности поливинилового спирта..... **424**

Ф. БИАЗЗИ, Е. ПАЛТИН, Ф. ИОГАН, М. ЗАХАРИЯ и И. ОНОКА,
Соображения относительно образования амидов реакцией жирных кислот с мочевиной. II...... **428**

И. ДРЭГУШИН,
Технико-экономические аспекты промышленных способов производства жирных кислот..... **434**

И. ДОРОБАНЦУ,
Применение электронного моделирования для изучения статических и динамических свойств ректификационного процесса..... **440**

А. КАЦИ, Г. ПЕТКУ И Н. ВИШНОЮ,
Ряд аспектов роста производительности труда в химической промышленности **443**

Л. ФЕЙ, И. ШВАРЦ и А. БЕЧАНУ,
Биамперометрическое титрование ряда промежуточных продуктов разложения хиодезоксихолиновой кислоты..... **447**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. ЛАСЛО,
Приспособление для автоматического торможения неавтоматизированных электрических лабораторных центрифуг **449**

И. БУЛЕТЕ и И. ПОПА-ЗЕЛЕТИН,
Фенацилоксимнерватил (CFON), — новое противоядие против отравлений фосфорорганическими соединениями **450**

З. ГЕРШИН,
Определение циклогексаноноксима в воздухе **450**

ХРОНИКА..... **452**

ОХРАНА ТРУДА

В. ГАЛЯ, Е. БЫРСАН и И. УРАЙ,
Естественные неорганические деконтаминирующие агенты по отношению к ^{134}Cs и смеси ^{90}Sr с ^{134}Cs в воде **456**

ДОКУМЕНТАЦИЯ..... **459**

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ **470**

НОВЫЕ КНИГИ..... **471**

Г. Макавей: **К вопросу производства карбида по окситермическому спо собу.**

В работе, на основании теплового и материального баланса окситермической печи мощностью 2.500 кг/час карбида с 80,5% C_2Ca, приводятся соображения относительно применения смешанных видов топлива при этом способе.

В заключительной части статьи дается уравнение для расчета окситермических печей. Это уравнение можно обобщить для вертикальных печей, применяемых в отраслях черной и цветной металлургии.

Оценка размеров окситермических печей является необходимой для уточнения соответствующих капиталовложений, в сопоставлении с электротермическим способом. Эти элементы положены в основу технико-экономических расчетов.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 410
Д.К. 661.842.621.041.001.13:669.041.001.13

И. Тома, В. Крэчунеску и В. Бэбэицэ: **Вопросы производственной мощности в химической промышленности.**

Интерпретация, расчет и анализ производственной мощности в химической промышленности характеризуются рядом особенностей, связанных с комплексностью производственных процессов. Она зависит от ряда факторов, которые необходимо выразить как с качественной, так и с количественной точек зрения.

В настоящей статье показана методология расчета и анализа производственной мощности в зависимости от влияющих на нее факторов.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 419
Д.К. 66.012.42:338.062.13

Х. Гунеш и Ж. Брандш: **О коллоидно-защитной способности поливинилового спирта.**

Авторы предлагают два метода определения коллоидно-защитной способности поливинилового спирта.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что при полимеризации винилацетата в присутствии поливинилового спирта, коллоидно-защитная способность последнего подвергается изменениям.

Коллоидно-защитная способность поливинилового спирта, применяемого в качестве защитного коллоида при полимеризации винилацетата, может быть уточнена только в зависимости от рецепта и данных условий полимеризации.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 424
Д.К. 678.744.72.01:541.183.611:678.744.422.2

И. Доробанцу: **Применение электронного моделирования для изучения статических и динамических свойств ректификационного процесса.**

Проводится частичный анализ результатаов, полученных с помощью аналогового счетно-вычислительного устройства при изучении модели процесса бинарной ректификации.

Для ректификационной смеси метанол-вода определяется распределение концентрации по высоте колонки и колебания возникающие у выхода системы под действием ряда синусоидальных возмущений.

На основании полученных результатов даются рекомендации по разработке схем автоматической регулировки ректификационного процесса.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 440
Д.К. 66.048.37.001.2—533.8

Л. Фей, И. Шварц и А. Бечану: **Биамперометрическое титрование ряда промежуточных продуктов разложения хиодезоксихолиновой кислоты.**

Разработаны методы анализа промежуточных продуктов разложения боковой цепи хиодезоксихолиновой кислоты по способу Мейстра и Мишера для бромометрического титрования двойной связи, с указанием эквивалентной точки биамперометрическим способом.

Вместе с тем приводится гравиметрический метод определения 3, 6, 24-тригидрокси-24, 24-дифенилхолана путем осаждения из метанолового раствора с добавлением BF_3.

Rev. Chim. **66**, 9, p. 447
Д.К. 547.932:547.933.04:545.38

В. Галя, Е. Т. Бырсан и И. Урай: **Естественные неорганические деконтаминирующие агенты по отношению к ^{134}Cs и смеси ^{90}Sr с ^{134}Cs в воде.**

Авторы определили выходы, получаемые при обеззараживании от ^{134}Cs как такового или в смеси с ^{90}Sr и ^{90}Y.

Исследуемые растворы (в 2.10^8 pC) были приготовлены с дистиллированной водой или водой из реки Сомешул Мик, причем в качестве обеззараживающих агентов использовали неочищенный гипс, технический суперфосфат и четыре разновидности бентонитов. Определения проводились с обеими формами растворов, в зависимости от количества добавляемого обеззараживающего агента, или соединяя два вида бентонитов в различных пропорциях, и, наконец, в зависимости от *p*H.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 456
Д.К. 628.54:546.36.02:546.42.02:661.183.1

Inhalt

GH. MIRCEA,
Die Herstellung der Anoden und der Auskleidungspaste für die Elektrolysezellen in der Aluminium-Industrie 407

GH. MACAVEI,
Betrachtungen über die Karbid-Fabrikation nach dem oxythermischen Verfahren 410

I. TOMA, V. CRĂCIUNESCU und V. BĂBĂIȚĂ,
Betrachtungen über die Produktionskapazität in der chemischen Industrie.... 419

H. GUNESCH und J. BRANDSCH,
Über die Schutzkolloid-Wirksamkeit des Polyvinylalkohols 424

F. BIAZZI, E. PALTIN, F. JOHAN, M. ZAHARIA und I. ONOCA,
Betrachtungen über die Bildung von Amiden bei der Umsetzung von Fettsäuren mit Harnstoff. II-te Notiz. 428

I. DRĂGUȘIN,
Technisch-wirtschaftliche Aspekte der grosstechnischen Herstellungsverfahren für Fettalkohole 434

I. DOROBANȚU,
Die Anwendung der elektronischen Modellierung zum Studium der statischen und dynamischen Eigenschaften des Rektifikationsprozesses 440

A. CAȚI, GH. PETCU und N. VIȘINOIU,
Einige Aspekte der Erhöhung der Arbeitsproduktivität in der chemischen Industrie 443

L. FEY, I. SCHWARTZ und A. BECEANU,
Die biampermetrische Titration einiger Zwischenprodukte bei der Zersetzung der Hiodesoxycholinsäure 447

KURZREFERATE
T. LÁSZLÓ,
Automatische Bremsvorrichtung für elektrische nichtautomatisierte Laborzentrifugen 449

I. BULETE, und I. POPA-ZELETIN,
Das Phenacyloxym-Nervatylchlorid (CFON), ein neues Gegengift für die Vergiftungen mit phosphororganischen Verbindungen 450

Z. GHERȘIN,
Die Bestimmung des Cyclohexanonoxims in der Luft 450

CHRONIK 452

ARBEITSSCHUTZ
V. GALEA, E. T. BÎRSAN und I. URAY,
Natürliche anorganische Entseuchungsmittel für ^{134}Cs und ein Gemisch von ^{90}Sr und ^{134}Cs in Wasser 456

DOKUMENTIERUNG 459
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 470
NEUE BÜCHER 471

Gh. Macavei: **Betrachtungen über die Karbid-Fabrikation nach dem oxythermischen Verfahren.**

Auf Grund der Wärme- und Materialbilanz für einen oxythermischen Ofen mit einer Leistung von 2 500 Kg/Std Karbid (80,5% C_2Ca), werden Betrachtungen über die Verwendung von Mischbrennstoffen in diesem Verfahren gemacht.
Abschliessend wird eine Gleichung zur Berechnung der oxythermischen Öfen abgeleitet, welche auch für die senkrechten Öfen in der Eisen- und Nichteisenmetallurgie anwendbar ist.

Rev. Chim. **16**, 9, S. 410
D. K. 661.842.621.041.001.13:669.041.001.13

I. Toma, V. Crăciunescu und V. Băbăiță: **Betrachtungen über die Produktionskapazität in der chemischen Industrie.**

Die Interpretierung, Berechnung und Bestimmung der Produktionskapazität in der chemischen Industrie zeigt gewisse Eigenartigkeiten, die den komplexen Fabrikationsverfahren zuzuschreiben sind. Sie hängt von einer Reihe von Faktoren ab, die qualitativ und quantitativ erfasst werden müssen.
Im Artikel wird die Methodologie der Berechnung und Analyse der Produktionskapazität im Hinblick auf die sie beeinflussenden Faktoren, dargelegt.

Rev. Chim. **16**, 9, S. 419
D.K. 66.012.42:338.062.13

H. Gunesch und J. Brandsch: **Über die Schutzkolloid-Wirksamkeit des Polyvinylalkohols.**

Die Verfasser schlagen zwei Methoden zur Bestimmung der Schutzkolloid-Wirkung des Polyvinylalkohols vor. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass bei der Polymerisation des Vinylacetats in Gegenwart des Polyvinylalkohols in der Schutzkolloid-Wirkung des letzteren eine Veränderung auftritt. Diese Wirkung kann nur im Verhältnis zur Rezeptur und zu den vorhandenen Polymerisationsbedingungen bestimmt werden.

Rev. Chim. **16**, 9, S. 424
D.K. 678.744.72.01:541.183.611:678.744.422.2

I. Dorobanțu: **Die Anwendung der elektronischen Modellierung zum Studium der statischen und dynamischen Eigenschaften des Rektifikationsprozesses.**

Es werden einige, mit der analogen Rechenmaschine beim Studium der Modellierung des binären Rektifikationsprozesses erhaltenen Ergebnisse untersucht.
Für das Gemisch Methanol-Wasser wurde die Konzentrationsverteilung in der Kolonne und die beim Ausgang vorkommenden Schwankungen unter der Einwirkung sinusoidaler Störungen bestimmt. Auf Grund der erzielten Ergebnisse macht der Verfasser Empfehlungen für die Ausarbeitung von automatischen Regelschemen des Rektifikationsprozesses.

Rev. Chim. **16**, 9, S. 440
D.K. 66.048.37.001.2—523.8

L. Fey, I. Schwartz und A. Beceanu: **Die biamperometrische Titration einiger Zwischenprodukte bei der Zersetzung der Hyodesoxycholinsäure.**

Es werden Methoden zur Bestimmung der Zwischenprodukte bei der Zersetzung der Seitenkette der Hyodesoxycholinsäure durch das Verfahren nach Meystre und Miescher festgelegt. Das Verfahren beruht auf der bromometrischen Titration der Doppelbindung mit Registrierung des Äquivalenzpunktes durch die biamperometrische Methode.
Desgleichen beschreiben die Verfasser eine gravimetrische Methode zur Bestimmung des 3,6,24-Trihydroxy-24,24-diphenylcholans durch Fällung aus einer methanolischen Lösung mit Zugabe von BF_3.

Rev. Chim. **16**, 9, S. 447
D.K. 547.932:547.933.04:545.38

T. László: **Automatische Bremsvorrichtung für elektrische nichtautomatisierte Laborzentrifugen.**

Es wird eine automatische Bremsvorrichtung für elektrische Zentrifugen beschrieben, die für einfachet Laborzentrifugen mit relativ grosser Umdrehungszahl und ohne Bremssystem geeignet sind.

Rev. Chim. **16**, 9, S. 449
D.K. 66.067.53—596

V. Galea, E. T. Bîrsan und I. Uray: **Natürliche anorganische Entseuchungsmittel für ^{134}Cs und ein Gemisch von ^{90}Sr und ^{134}Cs in Wasser.**

Die Verfasser bestimmen die erhaltenen Entseuchungsausbeuten für ^{134}Cs und seinen Gemischen mit ^{90}Sr und ^{90}Y. Die Lösungen (2.10^8 pC) wurden mit destilliertem Wasser oder mit Flusswasser aus dem Someșul Mic hergestellt. Die untersuchten Entseuchungsmittel waren Rohgips, technisches Superphosphat und vier Bentonitarten. Die Versuche wurden für beide Lösungen in Abhängigkeit von der Menge des Entseuchungsmittels (oder mit zwei Bentoniten in verschiedenen Verhältnissen) und vom *p*H durchgeführt.

Rev. Chim. **16**, 9, S. 456
D.K. 628.54:546.36.02:546.42.02:661.183.1

Sommaire

GH. MIRCEA,
Fabrication des anodes et de l'enduit de revêtement des cuves d'électrolyse pour l'industrie de l'aluminium 407

GH. MACAVEI,
Considérations sur la fabrication du carbure de calcium selon le procédé oxythermique 410

I. TOMA, V. CRĂCIUNESCO et V. BĂBĂITZA,
Considérations sur la capacité de production dans l'industrie chimique 419

H. GUNESCH et J. BRANDSCH,
Pouvoir colloïdo-protecteur de l'alcool polyvinylique. 424

F. BIAZZI, E. PALTIN, F. JOHAN, M. ZAHARIA et I. ONOCA,
Considérations sur la formation des amides par réaction des acides gras avec l'urée. Note II. 428

I. DRĂGUŞIN,
Aspects technico-économiques des procédés industriels de fabrication des alcools gras 434

I. DOROBANTZU,
Emploi des modèles électroniques dans l'étude des propriétés statiques et dynamiques du processus de rectification 440

A. CAŢI, GH. PETCO et N. VIŞINOIU,
Quelques aspects de l'accroissement de la productivité du travail dans l'industrie chimique 443

L. FEY, I. SCHWARTZ et A. BECEANU,
Titrage diampérométrique de certains intermédiaires de la dégradation de l'acide hyodésoxycholique 447

BRÈVES COMMUNICATIONS

T. LASZLO,
Dispositif de freinage automatique des centrifugeuses électriques de laboratoire, non automatiques 449

I. BULETE et I. POPA-ZELETIN,
Le chlorure de phénacyloxime-nervatil (CFON), nouvel antidote contre les intoxications dues aux composés organo-phosphoriques 450

Z. GHERSIN,
Dosage de l'oxime de la cyclohexanone dans l'air 450

CHRONIQUE 452

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

V. GALEA, E. T. BÎRSAN et I. URAY,
Agents de décontamination inorganiques naturels pour ^{134}Cs et un mélange de ^{90}Sr et de ^{134}Cs dans l'eau 456

DOCUMENTATION 459

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 470

LIVRES NOUVEAUX..... 471

Gh. Macavei : **Considérations sur la fabrication du carbure de calcium selon le procédé oxythermique.**

En se basant sur le bilan thermique et de matériaux pour un four oxythermique d'une production de 2 500 kg/h de carbure de calcium à 80,5% de C_2Ca, on fait des considérations sur l'emploi des combustibles mixtes dans ce procédé. On établit finalement une équation pour determiner les dimensions des fours oxythermiques, équation qui peut être généralisée pour les fours verticaux dans la sidérurgie et la métallurgie des métaux non ferreux.
Il est indispensable de faire une appréciation des dimensions des fours oxythermiques pour fixer l'effort d'investissement en comparaison avec le procédé électrothermique, élements qui sont à la base des calculs technico-économiques.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 410
C.D. 661.842.621.041.001.13 :669.041.00e.13

I. Toma, V. Crăciunesco et V. Babaitza : **Considérations sur la capacité de production dans l'industrie chimique.**

L'interprétation, le calcul et l'analyse de la capacité de production dans l'industrie chimique présentent certaines particularités dues à la complexité des processus de fabrication. La capacité de production dépend d'une série de facteurs qui doivent être exprimés aussi bien sous leur aspect qualitatif que quantitatif.
Dans le présent travail, on décrit aussi la méthodologie de calcul et d'analyse de la capacité de production en fonction des facteurs influencés.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 419
C.D. 66.012.42 :338.062.13

H. Gunesch et J Brandsch : **Pouvoir colloïdo-protecteur de l'alcool polyvinylique.**

Les auteurs proposent deux méthodes pour déterminer le pouvoir colloïdo-protecteur de l'alcool polyvinylique.
Les résultats expérimentaux obtenus montrent qu'au cours de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence d'alcool polyvinylique, le pouvoir colloïdo-protecteur de ce dernier subit une modification. Le pouvoir colloïdo-protecteur de l'alcool polyvinylique utilisé comme colloïde protecteur dans la polymérisation de l'acétate de vinyle ne peut être défini qu'en rapport avec la formulation et les conditions de polymérisation.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 424
C.D. 678.744.72.01 :541.183.611 :678.744.422.2

I. Dorobantzu : **Emploi des modèles électroniques dans l'étude des propriétés statiques et dynamiques du processus de rectification.**

On analyse une partie des résultats obtenus au calculateur analogique par l'étude du modèle du processus de rectification binaire.
Pour le mélange de rectification méthanol-eau, on détermine la répartition de la concentration sur la hauteur de la colonne et les oscillations qui s'établissent à la sortie du système sous l'action de perturbations sinusoïdales.
Par suite des résultats obtenus, on fait des recommandations sur l'élaborations des schémas de réglage automatique du processus de rectification.

Rev. de Chim. **16**, 9, p. 440
C.D. 66.048.37.001.2 – 523.8

L. Fey, I. Schwartz et A. Beceanu : **Titrage diampérométrique de certains intermédiaires de la dégradation de l'acide hyodésoxycholique.**

On établit une méthode d'analyse pour les intermédiaires de la dégradation de la chaine latérale de l'acide hyodésoxycholique d'après la méthode Meystre et Miescher, par titrage bromométrique de la double liaison, en indiquant le point d'équivalence par la méthode diampérométrique.
On donne, de plus, une méthode gravimétrique pour le dosage du 3,6,24-trihydroxy-24,24-diphénylcholane par précipitation de la solution de méthanol par addition de BF_3.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 447 – 448
C.D. 547.932 :547.933.04 :545.38

T. Laszlo : **Dispositif de freinage automatique pour les centrifugeuses électriques de laboratoire non automatiques.**

On décrit un dispositif de freinage automatique des centrifugeuses électriques qui peut être adapté aux simples centrifugeuses de laboratoire à vitesse de rotation relativement élevée et sans système de freinage.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 449
C.D. 66.067.53 – 596

V. Galea, E. T. Bîrsan et I. Uray : **Agents de décontamination inorganiques naturels pour ^{134}Cs et un mélange de ^{90}Sr et de ^{134}Cs dans l'eau.**

Les auteurs ont déterminé les rendements obtenus dans la décontamination pour ^{134}Cs seul ou en mélange avec ^{90}Sr et ^{90}Y. Les solutions étudiées (de 2.10^3 pC) ont été préparées avec de l'eau distillée ou de l'eau du Someşul Mic et les agents de décontamination étaient constitués par du gypse brut, du superphosphate technique et quatre types de bentonite. Les déterminations ont été faites sur les deux formes de solution, en fonction de l'agent de décontamination ajouté, ou bien en couplant deux bentonites en proportions différentes et en fonction du *p*H.

Rev. Chim. **16**, 9, p. 456
C.D. 628.54. :546.36.02 :546.42.02 :661.183.1

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Gh. Mircea*

FABRICAREA ANOZILOR ŞI A PASTEI DE CĂPTUŞIRE A CUVELOR DE ELECTROLIZĂ PENTRU INDUSTRIA DE ALUMINIU

În luna martie anul curent pe harta patriei noastre s-a înscris o nouă fabrică de anozi şi pastă de brascaj, necesare în industria aluminiului. Prin grija conducerii de partid şi de stat şi cu eforturile muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor a intrat în probe tehnologice una dintre cele mai moderne fabrici de acest gen din lume. După o perioadă de investiţii de 23 de luni, secţia de anozi cruzi a produs primele 2 000 de bucăţi de anozi cruzi (necopţi) de calitate superioară.

Pentru etapa actuală, la o producţie de 50 000 t aluminiu/an, fabrica asigură producţia de pastă anodică şi pastă de vatră, funcţionînd cu două schimburi/zi, cu posibilitatea de extindere ulterioară.

Fabrica de anozi precopţi din cadrul Uzinei de aluminiu de la Slatina este o secţie separată şi se compune din următoarele:

— secţia de anozi cruzi şi pastă de vatră, necesare la construirea creuzetului de cărbune al celulelor de electroliză, care se compune din depozite de materii prime (cocs de petrol, antracit şi smoală), hala de măcinare, de sortare şi de malaxare, hala presei şi depozitul de anozi cruzi;

— cuptorul de coacere cu depozitul de anozi copţi.

Tehnologia de fabricare a anozilor precopţi şi a pastei de brascaj a fost realizată pe baza documentaţiei tehnice a firmei Pechiney (Franţa) şi a proiectelor elaborate de IPRAN conlucrînd cu inginerii şi tehnicienii de la D.G.I.M.N.R. la stabilirea diagramelor de funcţionare şi a capacităţii utilajelor-cheie.

Fluxul tehnologic adoptat este aproape în întregime mecanizat şi automatizat, aşa încît indicii tehnico-economici atinşi corespund celor mai superiori indici realizaţi pe plan mondial.

Calitatea anozilor precopţi influenţează în mare măsură consumul specific de anozi, calitatea aluminiului electrolitic, cît şi funcţionarea normală a cuvelor de electroliză, fapt pentru care respectarea procesului tehnologic este de cea mai mare importanţă.

Tehnologia de fabricaţie

Procesul tehnologic de fabricare a anozilor cruzi se compune dintr-o serie de operaţii prin care materiile prime care intră în compoziţia produsului sînt supuse unor prelucrări mecanice.

Una dintre principalele materii prime este cocsul de petrol provenit din Rafinăria din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, cu un conţinut de cenuşă sub 1%, care se aduce degazat de la rafinărie, iar la uzină se usucă într-un uscător rotativ, se macină prin intermediul unor concasoare, valţuri şi mori cu bile, apoi se sortează pe clase granulometrice cerute de procesul tehnologic şi se depozitează în silozuri separate.

Anozii proveniţi de la secţia de electroliză, ca resturi neconsumate, şi de la cuptorul de coacere, ca rebuturi, se supun acelorași operaţii şi se amestecă cu cocsul în proporţie de pînă la 12%.

O a doua materie primă de bază este smoala de gudron de huilă, care se foloseşte în stare solidă cu o granulaţie între 0 şi 12 mm.

Smoala provenită de la Combinatul siderurgic — Hunedoara are o granulaţie de pînă la 400 mm, fapt pentru care ea se mărunţeşte cu ajutorul unor utilaje adecvate şi se depozitează în silozurile de dozare.

Unele utilaje au fost asigurate din import, de la firme specializate în construirea echipamentelor pentru dotarea uzinelor de aluminiu. O mare parte însă dintre utilaje au fost realizate în ţară de către uzinele Progresul — Brăila, Independenţa — Sibiu, UMUC — Bucureşti, Unio — Satu-Mare etc.

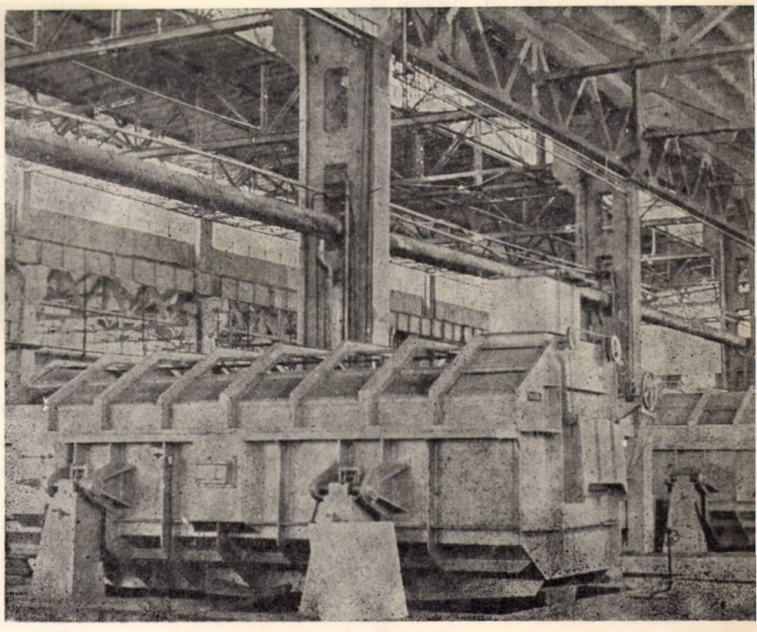
Cocsul de petrol cu deşeurile de anozi la granulaţiile stabilite de tehnologie, ca şi smoala, se dozează conform reţetelor de fabricaţie cu ajutorul unei instalaţii automatizate şi se introduc în instalaţia de încălzire, de amestecare şi de omogenizare, denumită instalaţia Buss.

De la instalaţia de omogenizare materialul obţinut sub formă de pastă de anozi trece la presare, după ce în prealabil a fost răcit la o temperatură de ¡100°C.

Conform schemei tehnologice existente se disting următoarele faze de fabricaţie:

— depozitare de materii prime (cocs, deşeuri de anozi, smoală);

Fig. 1. Hala de cuptoare—Uzina de aluminiu-Slatina.



* Uzina de aluminiu — Slatina.

— măcinare — uscare;
— măcinare finală;
— sortare — depozitare pe granulație;
— măcinare — preparare liant (smoală);
— dozare — amestecare;
— presare în forme.

Procesul tehnologic

a. **Măcinarea și sortarea cocsului**

Materia primă de bază este cocsul de petrol, care corespunde necesităților din punct de vedere calitativ (cenușă, substanțe volatile, granulație). El este depozitat într-un depozit de beton timp de circa 60 de zile, de unde este transportat cu graifărul într-un siloz, și apoi este preluat de aici de transportorul cu bandă cu separator electromagnetic. Acesta îl transportă pînă la un concasor cu valțuri (cilindri canelați), din care materialul cade pe un transportor cu racleți tip Redler și este transportat la elevatorul cu cupe.

Din elevator, materialul trece direct la utilajele de separare—mărunțire, în cazul cînd se încadrează în limita de umiditate de 0,2—0,3%; în caz contrar, materialul se trece printr-un uscător rotativ, care funcționează cu gaze calde cu reglarea automată a temperaturii.

Gazele calde sînt trecute de la camera de combustie la un uscător rotativ, de aici într-un răcitor cu apă, filtru cu saci, extractor și eliberate în atmosferă.

Cocsul uscat este trecut pe un transportor cu racleți, apoi pe un elevator cu cupe și ridicat la nivelul de 30,6 m, de unde cade pe transportorul separator electromagnetic și este dus la un ciur vibrator cu trei site.

Ciurul separă materialul în următoarele clase granulometrice:

— peste 15 mm se trimite la silozul de stocare;
— de la 5 la 15 mm se trimite la silozul 1;
— de la 1 la 5 mm se trimite la silozul 2;
— sub 1 mm se trimite la cel de-al doilea ciur vibrator cu o singură sită, unde se separă materialul în două clase granulometrice, 0,2 și 1 mm, care se descarcă în silozul 3;
— sub 0,2 mm se descarcă în silozul 4.

Necesarul de pulbere fină — granulația sub 0,2 mm —, care formează circa 40% din totalul materialului cărbunos al rețetei, se obține într-o moară cu bile, prin măcinarea materialului din silozul 2. În acest scop, materialul este scos din siloz cu ajutorul unui alimentator vibrator și este introdus în fluxul de măcinare al morii cu bile.

Materialul măcinat se scoate din moară cu ajutorul sistemului pneumatic de transport și separare, compus dintr-un separator, ciclon-ventilator, filtru cu saci și legături tubulare metalice, pentru vehicularea aerului și a materialului.

Aerul din circuitul pneumatic este în majoritate vehiculat în circuit închis cu ajutorul ventilatorului, și numai o parte din aerul care conține praf de cărbune, cu o granulație sub 0,2 mm, se trimite la filtrul cu saci.

Din sistemul de desprăfuire și captare, pulberea de cărbune captată de ciclon este preluată de un distribuitor alveolar și trimisă la silozul de stocare a pulberilor sub 0,2 mm.

Pulberile reținute de filtrul cu saci sînt colectate și transportate cu transportoarele elicoidale la silozul de pulberi.

Aerul desprăfuit este refulat în atmosferă cu ajutorul ventilatorului.

b. **Măcinarea. Sortarea rebuturilor și a deșeurilor de anozi**

Rebuturile și deșeurile de anozi copți, rezultate la faza de coacere — asamblare, și resturile neconsumate rămase de la cuvele de electroliză intră în compoziția rețetei de fabricație a anozilor.

Deșeurile mărunțite într-o stație de concasare sînt aduse prin intermediul unui alimentator vibrator și descărcate pe transportorul cu separator electromagnetic, unde se amestecă cu cocsul și urmează împreună același circuit.

c. **Prepararea de liant (măcinare smoală)**

A doua materie primă pentru fabricarea anozilor este smoala de gudron de cărbune de calitate superioară care are rol de liant pentru legarea granulelor de cocs de cărbuni.

Pentru a putea fi folosită, smoala este supusă unor operații pregătitoare, după cum urmează:

Cu podul rulant cu graifăr, smoala se ia din depozit și se transportă într-un siloz metalic, de unde cu un vibrator se descarcă într-un concasor cu falcă și valț, pentru a se mărunți la maximum 100 mm.

Materialul se transportă mai departe, prin intermediul a două transportoare cu rezonanță, la un elevator cu cupe, pentru a fi ridicat la un separator electromagnetic tambur și depozitat în silozul metalic pentru smoală.

Din siloz smoala se extrage cu un alimentator vibrator și este introdusă în moara cu ciocane, care mărunțește materialul la 0—10 mm.

d. **Dozare-amestecare (malaxare)**

Componenții cărbunoși, cu dimensiuni între 0,2 și 15 mm, se extrag din silozurile cu alimentatoare vibratoare și se introduc separat, pe granulații, în cîte un dozator automat.

Materialul pulverulent sub 0,2 mm se extrage din silozul respectiv cu ajutorul unui distribuitor alveolar și este descărcat într-un dozator automat.

Din dozatoarele automate materialul cade într-un colector, care, la rîndul său, îl descarcă într-un preîncălzitor, unde amestecul cărbunos se încălzește pînă la 150°C. Materialul pulverulent încălzit este introdus în primul malaxor, unde se adaugă simultan smoală solidă cu granulația de 0—10 mm. În acest malaxor smoala se topește și se preamestecă cu materialul cărbunos, urmînd ca definitivarea amestecării să se realizeze în cel de-al doilea malaxor, care preia materialul din primul malaxor.

Încălzirea utilajelor se realizează cu o instalație de încălzire specială, la temperatura de circa 330°C, avînd ca agent de încălzire Giloterm și care este complet automatizată.

e. **Presarea anozilor cruzi**

Amestecul omogenizat în al doilea malaxor se golește pe un transportor cu rezonanță, care îl aduce la un răcitor vibrator, care reglează automat

răcirea de la o temperatură de 170 la 100°C, temperatură cerută la presare.

Pasta răcită se descarcă pe un transportor cu bandă, care o duce la un dezintegrator, unde pasta se afînează, iar de aici cade într-o pîlnie-tampon, prevăzută cu rezistenţă electrică, pentru menţinerea unei temperaturi constante de 100°C.

Din pîlnie, pasta se preia cu ajutorul unui alimentator vibrator şi se descarcă în containerul unui cîntar automat, care alimentează matriţa presei hidraulice de 2 500 t cu materialul necesar formării unui anod.

Presa pentru anozi funcţionează automat şi are o productivitate înaltă.

Fabricarea pastei de căptuşire a cuvelor de electroliză este identică cu fabricarea pastei pentru anozi, cu deosebirea că materia primă folosită este cocs metalurgic — antracit şi smoală.

Coacerea anozilor

În stare crudă, anodul nu conduce curentul electric, nu este omogen şi nu rezistă la şocuri mecanice, fapt pentru care trebuie copt la temperatura de 1 250°C pentru ca smoala să se cocsifice, iar blocul să devină un monolit, cu rezistenţă mecanică mare la compresiune şi foarte dur.

Rezistenţa electrică după coacere scade de circa 10 ori.

De la presa de anozi cruzi, anozii se transportă cu transportoare gravitaţionale în hala cuptorului de coacere, primul de acest gen din ţara noastră.

Cuptorul se compune din două rînduri a 19 camere de coacere, dispuse simetric faţă de axul lui longitudinal.

Platforma de lucru a cuptorului se află la cota $\pm$ 0,00 fiind îngropată într-o cuvă de beton, ceea ce determină o manipulare comodă a anozilor. Fiecare cameră se compune din şase alveole, unde se introduc pentru coacere şase rînduri a cîte şapte anozi. Între alveole se găsesc camerele focare, pe unde circulă gazele rezultate prin arderea gazului metan.

Ciclul de ardere al unei camere este de 720 de ore, iar procesul decurge după următorul ciclu:

În ultima cameră supusă arderii focul are o intensitate maximă, iar combustia se asigură cu aerul cald introdus de la faza de răcire cu ajutorul unui ventilator şi al unei pipe mobile, care se mută o dată cu focul.

Aerul rece introdus în circuit se preîncălzeşte cu căldura din camerele care au fost trecute prin faza de ardere şi se introduce ca aer secundar, în exces, realizîndu-se în acelaşi timp şi răcirea forţată a anozilor copţi.

Gazele calde, rezultate prin arderea gazului metan, care asigură materialului de copt temperatura de 1 250°C, sînt vehiculate în 4—5 camere supuse la preîncălzire şi, după ce sînt răcite la 300°C, sînt dirijate la canalul colector de gaze arse cu ajutorul unor pipe de absorbţie, iar de aici la coş, cu ajutorul a două ventilatoare.

Anozii sînt încărcaţi şi descărcaţi în alveole cu ajutorul unui dispozitiv de prindere cu braţe, montat pe un pod rulant; dispozitivul încarcă sau descarcă pachete de cîte şapte anozi.

În foc sînt în permanenţă două camere, în preîncălzire trei camere, iar în răcire zece camere, restul

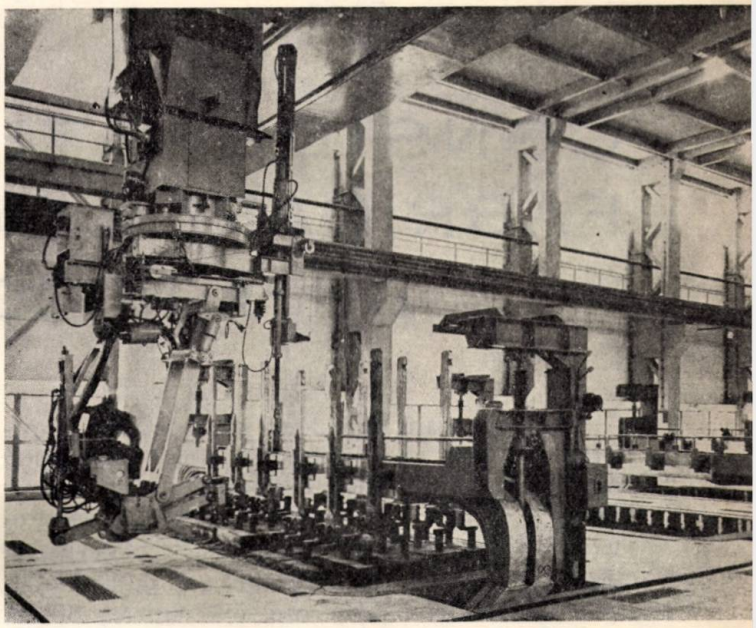


Fig. 2. Celulă de electroliză—Uzina de aluminiu-Slatina.

de patru camere sînt în descărcare — încărcare sau reparaţie. Regimul de coacere a anozilor este urmărit şi dirijat în mod riguros cu ajutorul unei instalaţii automate de înregistrare, semnalizare şi control al temperaturilor, în diversele stadii la care se găsesc anozii în cuptor, putînd acţiona automat asupra arderii.

Fazele procesului de coacere a unui anod

— Încălzirea anodului de la 25 la 250°C se face repede, iar acesta trece printr-o fază plastică, corespunzînd înmuierii smoalei către 80°C.

— Pentru această fază temperatura gazelor este cuprinsă între 500 şi 600°C. Între 250 şi 400°C se degajă substanţele volatile din smoală, care trebuie arse cu o cantitate suficientă de oxigen, iar temperatura între pereţii despărţitori se menţine între 700 şi 900°C.

— Pericolul de fisurare a anozilor apare între 400 şi 600°C, datorită resolidificării smoalei către 500°C. După arderea smoalei temperatura gazelor scade încet, şi acest lucru se impune pentru a nu ridica prea repede temperatura anozilor.

— De la 600 la 1 200°C se ridică temperatura cît mai repede posibil. Primele trei faze şi începutul celei de-a patra constituie faza de preîncălzire a cuptorului, iar în faza a patra se va căuta să se omogenizeze temperatura la 1 200°C.

— Răcirea anozilor se face în aşa fel încît să se evite preaprinderea anozilor printr-o insuflare prea puternică de aer. De la cuptorul de coacere anozii sînt transportaţi în atelierul de asamblare cu fontă, se asamblează la tijele din aluminiu, după care sînt duşi cu electrocarele la secţia de electroliză.

Întreaga instalaţie de preparare a anozilor cruzi se conduce de la un tablou sinoptic, de unde operatorul poate observa în orice moment deranjamentele care ar putea interveni în funcţionarea normală a utilajelor.

Gh. Macavei

CONSIDERAŢII PRIVIND FABRICAREA CARBIDULUI DUPĂ PROCEDEUL OXITERMIC

Ideea fabricării carbidului după procedeul oxitermic se pare că a apărut în urma următorului raţionament: dacă pentru obţinerea energiei electrice necesare producerii carbidului în centralele electrotermice se consumă combustibil solid, lichid sau gazos, din punct de vedere termodinamic este posibilă obţinerea carbidului în cuptoare, prin arderea directă a combustibilului. Cantitativ, acest lucru este perfect valabil. Calitativ, însă, a apărut o dificultate mare, care a constat în realizarea unei temperaturi suficient de ridicate pentru producerea carbidului. Această dificultate a fost învinsă o dată cu punerea la punct a arderii combustibililor cu oxigen, ardere condiţionată la rîndul ei de obţinerea oxigenului la un preţ de cost redus, în instalaţii de mare capacitate.

Reacţia de formare a carbidului:

$$CaO + 3C \rightleftharpoons C_2Ca + CO - 110\,000 \text{ kcal/kmol},$$

are loc la temperaturi ridicate. Ea este reversibilă şi endotermă. Componenţii reacţiei trebuie să fie încălziţi la temperatură înaltă, pentru a se realiza condiţiile de echilibru, în sensul formării carbidului. La această temperatură trebuie apoi să să furnizeze în mod continuu cantitatea de căldură necesară. Pentru ca procesul să se desfăşoare economic, experienţa a arătat că este avantajoasă o temperatură de 1 800—2 100°C, deoarece atunci formarea carbidului are loc cu o viteză de reacţie suficientă. Îndepărtarea continuă a oxidului de carbon rezultat din reacţia de formare a carburii de calciu are o acţiune favorabilă — pentru deplasarea echilibrului în sensul dorit. Condiţia obţinerii unei temperaturi ridicate a fost realizată în cuptoarele electrotermice, utilizate în exclusivitate pentru producerea carbidului la scară industrială [1].

Condiţii similare de temperatură, şi chiar mai avantajoase din punctul de vedere al îndepărtării gazelor de reacţie, au fost obţinute, se pare, în cuptoare verticale de tip furnal înalt, care utilizează drept combustibil cocsul şi ca agent de combustie oxigenul. Acest procedeu a primit denumirea de oxitermic.

În literatura de specialitate există puţine informaţii în legătură cu acest nou procedeu de fabricare a carbidului. Pentru o instalaţie care produce circa 70 t/24 ore carbid cu 80,5% C_2Ca, agregatul principal, respectiv cuptorul, este de tipul cuptoarelor verticale cu cuvă şi are la partea inferioară, în zona creuzetului, duze din cupru răcite cu apă, prin care se insuflă oxigenul necesar combustiei. Se lucrează cu un exces de cocs faţă de cel necesar producerii carburii de calciu, de circa 1 450 kg/t carbid de 80,5% C_2Ca. Pentru a obţine o temperatură pentru faza gazoasă în zona creuzetului de circa 2 500°C cocsul arde în atmosferă de oxigen 100%. Se consumă 1 100 Nm^3 oxigen/t carbid, pentru a cărei producere după procedeul Linde-Fränkel se consumă 600 kWh. Din reacţia de formare a carburii de calciu, precum şi din arderea combustibilului, se formează 2 300 Nm^3/t gaz, cu un conţinut de circa 97%CO. Temperatura gazelor la ieşirea din cuptor este de 200°C şi au un conţinut de praf de 120—150 g/Nm^3. O instalaţie de desprăfuire destul de voluminoasă reduce acest conţinut la 1—2 mg/Nm^3. Se menţionează că produsul obţinut, respectiv carbidul, este de calitate bună, cu un titru mai ridicat decît cel produs pe cale electrotermică, datorită faptului că se lucrează cu un exces de cărbune şi la o temperatură mai ridicată în faza gazoasă, care produce eliminarea prin volatilizare a impurităţilor conţinute de varul şi cocsul introduse în şarjă. Randamentul cuptorului oxitermic, cu o producţie de 70 t/24 ore, este de 80%, faţă de 78% cît se realizează într-un cuptor de capacitate egală, care lucrează după procedeul electrotermic [2, 3].

Pentru ca procedeul oxitermic să fie avantajos pentru producerea carbidului, comparativ cu procedeul electrotermic, este necesar ca preţul de cost al carbidului obţinut după primul procedeu să fie mai mic decît acela al carbidului obţinut după al doilea procedeu.

Acest lucru poate fi exprimat orientativ prin relaţia:

$$i_1(1-\eta) + w + r_2 > c_2 + o + r_1,$$

în care se poate înlocui $w = e(E - \Sigma)$, considerînd consumul de energie-forţă, cel de abur şi cel de apă de răcire egale pentru ambele procedee, şi de asemenea consumurile specifice de var şi cocs tehnologic pentru obţinerea carbidului.

Inegalitatea ia forma:

$$i_1(1-\eta) + e(E - \Sigma) + r_2 > c_2 + o + r_1,$$

unde:

i_1 reprezintă cheltuieli indirecte pe tona de produs finit în cazul procedeului electrotermic;

η — un coeficient nedimensional din relaţia $i_2 = \eta\, i_1$, în care i_2 sînt cheltuielile indirecte pentru procedeul oxitermic;

e — preţul energiei electrice, lei/kWh;

E — consumul specific de energie electrică, kWh/t, pentru procedeul electrotermic;

Σ — consumul de energie electrică, kWh/t carbid produs după procedeul oxitermic, aferent producerii oxigenului necesar pentru arderea combustibilului;

r_2 — cota de valorificare, lei/t carbid pentru gazele de reacţie şi combustie ce se evacuează din cuptor, pentru procedeul oxitermic r_1 = idem pentru procedeul electrotermic;

c_2 — valoarea, lei/t carbid al combustibilului utilizat pentru realizarea procesului oxitermic;

o — valoarea, lei/t carbid al oxigenului utilizat pentru combustie, mai puţin costul energiei electrice pentru producerea lui.

Pentru ca această inegalitate să fie satisfăcută, există cîteva condiţii de bază. Măsura în care aceste condiţii sînt satisfăcute diferă de la caz la caz.

Pentru ca factorul η să fie cît mai mic, efortul de investiţii pentru instalaţia oxitermică trebuie să fie mai mic pentru aceeaşi capacitate, decît acela pentru o instalaţie electrotermică. Datorită eliminării echipamentului electric costisitor, se pare că acest lucru este realizabil pentru cuptoarele oxitermice. Micşorarea factorului η este influenţată în mod favorabil de construirea de unităţi oxitermice cu capacitate de producţie cît mai ridicată. Se menţionează că este în curs de proiectare o unitate oxitermică de 180 000 t/an [4], ceea ce revine la o producţie zilnică de peste 500 t, care va fi una dintre cele mai mari unităţi pentru producerea carbidului din lume. Pentru unităţile electrotermice, cea mai mare capacitate atinsă a fost de 150 000 t/an. După cum se va arăta în continuare, dimensiunile cuptorului oxitermic sînt în strînsă legătură cu felul combustibilului utilizat, deci costul lui pentru aceeaşi productivitate va fi diferit după condiţiile locale.

Al doilea termen din stînga inegalităţii conţine valoarea energiei electrice consumate. O valoare ridicată pentru e pledează în favoarea procedeului oxitermic. Tendinţa actuală, însă, este ca preţul energiei electrice să scadă din ce în ce mai mult, prin sistemele energetice naţionale şi internaţionale, prin găsirea de noi resurse energetice ieftine. Deci, se poate afirma că în curînd acest termen nu va mai fi determinant, aşa cum se credea la un moment dat.

O valoare scăzută pentru c_2 şi o ar putea crea un avantaj considerabil pentru procedeul oxitermic. Utilizarea unei game largi de combustibili gazoşi sau lichizi în amestec cu cocsul, combustibil la care nu se poate renunţa în întregime, cel puţin pentru moment, este o condiţie pentru rentabilitatea procedeului oxitermic. La proiectarea noilor cuptoare se ţine cont de acest lucru [4].

Combustibilii lichizi şi gazoşi în utilizarea lor sînt limitaţi de conţinutul în hidrogen (lucru ce se va arăta mai departe), care stînjeneşte obţinerea unei temperaturi corespunzătoare procesului oxitermic.

Procedeul oxitermic fiind un consumator mare de oxigen, în general instalaţiile de oxigen aferente cuptoarelor oxitermice sînt de capacitate mare, ceea ce prezintă avantaje din punctul de vedere al preţului de revenire al oxigenului. Deoarece pentru construirea instalaţiilor de producere a oxigenului, prin distilarea şi rectificarea aerului, se cer investite sume relativ mari, din acest punct de vedere este avantajoasă amplasarea cuptoarelor oxitermice pe lîngă alţi mari consumatori de oxigen, cum ar fi de exemplu, industria siderurgică.

În concluzie, se poate afirma că sînt rentabile unităţile oxitermice de mare capacitate, care pot utiliza o gamă largă de combustibili cu un grad de automatizare avansat (lucru realizabil într-o măsură mai mare decît la procedeul electrotermic), la care se valorifică integral, sub formă de produşi de sinteză, gazele rezultate ($r_2 \gg r_1$) şi care să fie amplasate, pe cît posibil, lîngă alţi mari consumatori de oxigen.

Deoarece la un moment dat ar putea să existe condiţii favorabile pentru dezvoltarea procedeului oxitermic şi întrucît pe plan mondial se pare că există interes pentru aplicarea lui [3, 4], în competiţia pentru obţinerea rentabilă a acetilenei, alături de procedeul electrotermic, se poate înscrie şi fabricarea carbidului după procedeul oxitermic.

În literatura de specialitate nu există date în legătură cu dimensionarea cuptoarelor oxitermice. Fără îndoială că proiectarea lor nu se poate face decît în urma experimentărilor în fază de pilot sau pe instalaţii semiindustriale. Probabil că în acest fel a fost posibilă construirea cuptorului semiindustrial cu capacitatea de 20 000 t/an [3] şi apoi proiectarea cuptorului de 180 000 t/an [4].

În cele ce urmează pe baza datelor stabilite de Furnas şi Kitaev pentru cuptoarele verticale cu cuvă de tip furnal înalt [5], se vor calcula criteriile de dimensionare pentru cuptoarele oxitermice. La alcătuirea bilanţului termic s-a presupus funcţionarea cuptorului cu combustibil mixt, cocs + gaz metan (respectiv $C + CH_4$), generalizînd rezultatele obţinute pentru alte amestecuri de combustibili cu conţinut de carbon şi hidrogen.

Reacţiile care au loc în creuzetul cuptorului oxitermic sînt complexe. Din punct de vedere termodinamic şi cinetic, este posibil un mare număr de reacţii totale şi parţiale. Pentru simplificare s-au ales

cîteva reacţii reprezentative, considerate la echilibru, eliminîndu-se o parte dintre ele şi neţinînd seamă de reacţiile secundare din topituri (ca formarea combinaţiilor stabile la temperatura de circa 2 000°C, respectiv $2CaO.SiO_2$ şi $CaO.Al_2O_3$). S-a considerat apoi desfăşurarea arderii gazului metan după schema:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3 + H;$$
$$H + O_2 \longrightarrow OH + O;$$
$$CH_3 + OH \longrightarrow CH_3OH;$$
$$CH_3OH + O \longrightarrow HCHO + H_2O;$$
$$HCHO \longrightarrow H_2 + CO$$

şi, ţinînd cont că viteza de ardere a hidrogenului este mai mare decît aceea a metanului, se mai poate adăuga reacţia:

$$H_2 + O \rightleftharpoons H_2O.$$

Admiţînd această schemă, cu formare de compuşi intermediari, adică cu caracter de reacţie în lanţ, reacţia rezultantă este:

$$CH_4 + 3/2O_2 = CO + 2H_2O + 123\,780 \text{ kcal/kmol.} \quad (1)$$

În fază gazoasă, în prezenţa carbonului solid se mai remarcă reacţia:

$$H_2O + C \rightleftarrows CO + H_2 - 29\,380 \text{ kcal/kmol.} \quad (2)$$

La temperaturi $> 2\,000°C$ devine sensibilă şi reacţia:

$$2H_2O \rightleftarrows O_2 + 2H_2 - 115\,620 \text{ kcal/kmol.} \quad (3)$$

Se consideră gradul de descompunere a apei în prezenţa carbonului [după reacţia (2)] ca fiind z:

$$z = \frac{1}{\frac{1}{F} - 1} \quad ; \quad \text{unde} \quad F = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\frac{P}{K} + \frac{P^2}{K^2} - 2{,}5\frac{P^3}{K^3}$$

în care:

$$K = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{H_2O}}.$$

Deoarece se lucrează cu combustibil mixt (gaz metan—cocs), se mai poate scrie şi reacţia:

$$2C + O_2 = 2CO + 58\,860 \text{ kcal/kmol.} \quad (4)$$

În fază de topitură are loc reacţia de formare a carbidului:

$$3C + CaO \rightleftarrows C_2Ca + CO - 110\,000 \text{ kcal/kmol.} \quad (5)$$

Se notează cu m fracţiunea de metan din amestecul combustibil şi cu c fracţiunea de carbon din acesta, adică $m + c = 1$.

Dacă se notează cu G (kg/h) cantitatea totală de amestec carbon+metan:

$$G = Gm + Gc,$$

cele patru reacţii de ardere pot fi grupate după cum urmează:

$$m\,CH_4 + 1{,}5\,m\,O_2 = m\,CO + 2\,m\,H_2O + 123\,780\,m.$$
$$2\,c\,C + c\,O_2 = 2\,c\,CO + 58\,860\,c.$$
$$0{,}2\,m\,H_2O = 0{,}1\,m\,O_2 + 0{,}2\,m\,H_2 - 11\,562\,m.$$
$$1{,}8\,mz\,H_2O + 1{,}8\,mz\,c = 1{,}8\,mz\,CO + 1{,}8\,mz\,H_2 - 52\,800\,mz.$$

În reacţiile de mai sus s-a considerat un grad de descompunere termică a apei de $z' = 0{,}1$, calculat după relaţia:

$$z' = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}}$$

în care:

$$\Delta = \frac{K^2_{H_2O}}{(K_{H_2O-1})^2}\left[1 - \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2O-1}}\right] \text{ şi } -\frac{q}{2} = \frac{K_{H_2O}}{1 - K_{H_2O}}$$

K_{H_2O} — constanta de echilibru a reacţiei, s-a calculat după relaţia lui Siegel [7].

Variaţia entalpiei sistemului de reacţii de mai sus poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta H = 58\,860 + m\ (53\,358 - 52\,800\ z) \text{ kcal/kmol,}$$

care corespunde la reacţia rezultată:

$$m CH_4 + (1{,}8\ mz - 2m + 2)\,C + (0{,}4\ m + 1)\,O_2 =$$
$$= (1{,}8\ mz - m + 2)\,CO + (0{,}2\ m + 1{,}8\ mz)\,H_2 +$$
$$+ 1{,}8\ m\,(1 - z)\,H_2O$$

Efectul termic rezultant pe kilogramul de amestec combustibil este:

$$Q_r = \frac{58\,860 + m\,(53\,358 - 52\,800\,z)}{24 + m\,(2{,}16\ z - 8)} \text{ kcal/kg.}$$

Dacă se ţine cont că G (kg/h) este cantitatea orară de amestec combustibil şi A este cantitatea în kilograme de carbid cu $p\%$ conţinut de C_2Ca produs într-o oră, din reacţia totală se pot calcula cantităţile de substanţă ce intră şi ies din reacţia de ardere a combustibilului mixt:

$$CO\ (Nm^3/h) = 22{,}41\left[G \cdot \frac{1{,}8\,mz - m + 2}{24 + m\,(21{,}6\,z - 8)} + \frac{A \cdot P}{6\,400}\right]$$

$$H_2\ (Nm^3/h) = 22{,}41 \cdot G\,\frac{0{,}2\ m + 1{,}8\ mz}{24 + m\,(21{,}6\,z - 8)}$$

$$\text{Vapori } H_2O\ (Nm^3/h) = 22{,}41 \cdot G\,\frac{1{,}8\,m\,(1 - z)}{24 + m\,(21{,}6\,z - 8)}$$

Volumul total de gaze

$$V_{tot} = 22{,}41\left[\frac{A \cdot P}{6\,400} + G \cdot \frac{2 + m\ (1 + 1{,}8\ z)}{24 + m\,(21{,}6\,z - 8)}\right]$$

Cantităţile de substanţă ce intră în procesul de ardere sînt:

a) $$O_2\ (Nm^3/h) = \frac{22{,}41\ (0{,}4\,m + 1) \cdot G}{24 + m\,(21{,}6\,z - 8)}$$

b) Comsumul de cocs:

I. În cazul arderii mixte:

$$\frac{G(1 - m)}{0{,}85} \text{ kg/h.}$$

II. În cazul arderii numai cu gaz metan:

$$\frac{1{,}35\,Gz}{0{,}85} \text{ kg/h.}$$

Cocsul necesar pentru formarea $C_2Ca = A$.0,6kg/h.
În concluzie, consumul total de cocs este:

I. În cazul arderii mixte:

$$\frac{G(1-m)}{0{,}85} + A \cdot 0{,}6 \text{ kg/h.}$$

II. În cazul arderii cu gaz metan:

$$\frac{1{,}35\ G \cdot z}{0{,}85} + A \cdot 0{,}6 \text{ kg/h.}$$

III. În cazul arderii numai cu cocs:

$$\frac{G}{0{,}85} + A \cdot 0{,}6 \text{ kg/h.}$$

c) Consumul de gaz metan:

I. În cazul arderii mixte:

$$G \cdot m(\text{kg/h}) = 1{,}4\, G \cdot m \text{ Nm}^3\text{/h.}$$

II. În cazul arderii numai cu gaz metan:

$$G(\text{kg/h}) = 1{,}4\, G \text{ Nm}^3\text{/h.}$$

d) Necesarul de var se află conform relației:

$$\text{Var} = \frac{A}{1\,000} \cdot 980 = A \cdot 0{,}98 \text{ kg/h.}$$

Dacă se consideră că gazul metan care se introduce pentru ardere se preîncălzește parțial pe seama gazelor de evacuare pînă la temperatura de 200—220°C, se obține pentru temperatura focarului următoarea expresie:

$$\theta_r/\eta_{ir} = \frac{60\,780 + m(52\,718 - 51\,072\,z)}{7{,}17[2 + m(1 + 1{,}8\,z)]}, \qquad (1)$$

în care:

θ_r este temperatura gazelor de ardere în focar, °C;

η_{ir} — indicele pirometric al cuptorului.

Din datele stabilite, se pot scrie următoarele ecuații, care alcătuiesc baza bilanțului termic și de materiale al procesului oxitermic:

I. Cantitatea de combustibil g_1 (kg/h) pentru formarea carburii de calciu:

$$g_1 = \frac{A \cdot P}{6\,400} \cdot 110\,000 \cdot R$$

Notă: Se notează cu R inversul expresiei lui Q_r, adică:

$$R = \frac{24 + m(21{,}6\,z - 8)}{58\,860 + m(53\,358 - 52\,800\,z)}$$

$$g_1 = 3\,440\,000\ R \text{ kg/h}$$

II. Cantitatea de combustibil g_2 (kg/h), pentru încălzirea șarjei la 2 000°C (var + cocs):

$$g_2 = 400 \cdot 2\,500\ R + 900\left(\frac{G(1-m)\cdot 1{,}25}{2} + 0{,}6 \cdot 2\,500 + \frac{1{,}69\,Gmz}{2}\right)R$$

$$g_2 = 1\,000\,000\ R + 1\,125\,GR(1-m) + 760\,GR\,mz + 1\,350\,000\ R$$

$$g_2 = 2\,350\,000\ R + GR[562(1-m) + 760\,mz] \text{ kg/h}$$

Notă: Considerăm încălzirea cocsului combustibil pînă la 1 000°C. Căldura specifică Cp cocs = 0,45 kcal/kg °C (0 — 2 000°C).

III. Cantitatea de combustibil g_3 (kg/h) aferentă căldurii evacuate cu carbidul scurs:

$$g_3 = 1\,375\,000\ R \text{ kg/h.}$$

IV. Cantitatea de combustibil g_4 (kg/h) aferentă căldurii evacuate cu gazele de reacție la temperatura de 200°C:

$$g_4 = 22{,}41 \cdot 0{,}32 \cdot 200\left(\frac{2\,500 \cdot 80{,}5}{6\,400} + G \cdot b\right)R$$

în care:

$$b = \frac{2 + m(1 + 1{,}8\,z)}{24 + m(21{,}6\,z - 8)}$$

Cantitatea totală de combustibil amestec este:

$$G = g_1 + g_2 + g_3 + g_4$$

$$G = 3\,440\,000\ R + 2\,350\,000\ R + GR[562(1-m) + 760\,mz] + 1\,375\,000\ R + 45\,100\ R + GRb \cdot 1\,435$$

de unde:

$$G = \frac{7\,210\,000}{\frac{1}{R} - \left\{[562(1-m) + 760\,mz] + 1\,435\,b\right\}} \qquad (1)$$

Sau înlocuind pe R:

$$G = \frac{7\,210\,000}{\frac{58\,860 + m(53\,358 - 52\,800\,z)}{24 + m(21{,}6\,z - 8)} - [562(1-m) + 760mz + 1\,435\,b]}. \qquad (2)$$

Dacă circa 5% din cantitatea de combustibil utilizată se consumă pentru acoperirea pierderilor prin conductibilitate în exteriorul cuptorului și prin apa de răcire a chesoanelor din preajma creuzetului, cantitatea totală de combustibil necesară pentru realizarea procesului oxitermic este $G' = 1{,}05\ G$.

Utilizînd relația stabilită, se calculează pentru $m = 0$, în cazul utilizării pentru combustie a unui cocs cu un conținut de 13—14% cenușă:

$$\text{Cocs} = \frac{G'}{0{,}85} = 5\,030 \text{ kg/h,}$$

ceea ce reprezintă circa 2 010 kg cocs/t carbid de 80,5% C_2Ca.

Față de consumul de cocs amintit în literatura de specialitate [2, 3], din bilanțul termic al procesului rezultă o cantitate suplimentară de circa 560 kg/t. Se consideră, deci, subevaluat consumul de combustibil, lucru care, de altfel, probabil a fost confirmat și de datele experimentale.

O valorificare bună a căldurii gazelor evacuate din cuptor ar putea scădea acest consum cu circa 200 kg cocs/t. Cu ajutorul relației θ_r/η_{ir} se vor delimita condițiile de funcționare a cuptorului, în legătură cu modul de desfășurare a reacțiilor de ardere. În

diagrama din figura 1 este reprezentată variația raportului θ_r/η_r în funcție de gradul z de descompunere a vaporilor de apă pe cărbune pentru diferite valori ale lui m.

Se consideră arderea hidrocarburilor lichide sau gazoase ca fiind similare cu a gazului metan, adică avînd caracter de reacție în lanț. Pe diagramele obținute din formula (1) și din relația $H/C = \frac{1}{\frac{4}{m} - 1}$,

unde H/C este raportul de hidrogen — carbon al diferiților combustibili lichizi sau gazoși, precum și al amestecurilor de combustibili solizi, lichizi sau gazoși, prezentate în figurile 1 și 2, se pot delimita zonele corespunzătoare diferitelor sorturi de combustibili.

Pentru amestecul de cocs și gaz metan temperatura adecvată procesului oxitermic, adică circa 2 600°C în zona creuzetului, nu se poate obține decît pentru valori $m < 0{,}3$ și la un indice η_r pirometric foarte bun ($\eta_r = 0{,}8-0{,}85$).

Obținerea acestei temperaturi devine din ce în ce mai dificilă și practic nerealizabilă pentru valori $m > 0{,}3$, deoarece, în urma combustiei, faza gazoasă se îmbogățește în vapori de apă și, ca urmare, reacția de descompunere a lor pe cărbune ia un caracter pronunțat.

Situații similare, însă mai favorabile, se obțin și cu alți combustibili gazoși sau lichizi luați individual. Sub acest aspect, singurii combustibili care se pretează la realizarea procesului oxitermic sînt combustibilii solizi cu conținut ridicat în carbon.

Prin combinarea corespunzătoare a celor trei categorii de combustibili se pot obține rezultatele dorite din punct de vedere tehnologic și economic.

Limitarea reacției de descompunere a vaporilor de apă pe cărbune, la valori $z < 1$, pentru temperaturile existente în zonele inferioare ale cuptorului oxitermic, nu este posibilă din punct de vedere termodinamic. Studierea echilibrelor lui Hahn și Bell-Boudouard [7] duc la rezultate concludente în această privință.

Sub aspect topocinetic, reacția $H_2O+C=CO+H_2$ a fost mai puțin studiată, însă interacțiunea chimică dintre carbon și vaporii de apă se aseamănă cu reacția $CO_2+C=2CO$. Dacă $v\,CO_2$ și $v\,H_2O$ sînt vitezele celor două reacții, pentru a obține valori subunitare pentru z ar trebui ca $v\,H_2O < v\,CO_2$. Pentru o compoziție inițială a gazelor din zona creuzetului cuptorului $CO_2 = 22\%$ $CO=35\%$ ($CO_2 = 0{,}96 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ și $H_2O = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³), $H_2O = 40\%$ și $H_2=3\%$, care corespunde la un amestec combustibil în care $m = 0{,}5$, ținînd cont de cele trei etape de dezvoltare a reacțiilor de descompunere pe cărbune: chimică, difuziune interioară și difuziune exterioară, se poate scrie condiția pentru care $v\,H_2O < v\,CO_2$:

$$kH_2O/kCO_2 < \frac{0{,}3}{kCO_2\left[30\,y + \frac{1{,}655^{\circ}}{\sqrt{kCO_2}}\right]^2},$$

în care kH_2O și kCO_2 sînt constantele vitezelor de reacție pentru apă și bioxid de carbon, iar

$$y = \frac{\sqrt{\mu\beta}}{\sqrt{Re} + 4},$$

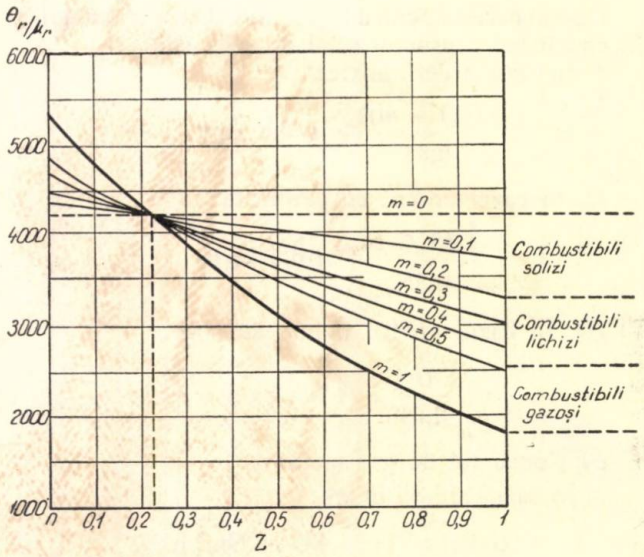


Fig 1.

unde:

- μ este suprafața specifică a porilor în bucata de cocs, cm²/cm³;
- β — volumul specific al porilor, cm³/cm³,
- Re — cifra Reignolds.

Pentru temperaturi de pînă la 1 200°C raportul $kH_2O/kCO_2 < 0{,}36$. Pentru temperaturi mai mari de 1 200°C acest raport crește și tinde spre 1 în domeniul temperaturilor ridicate.

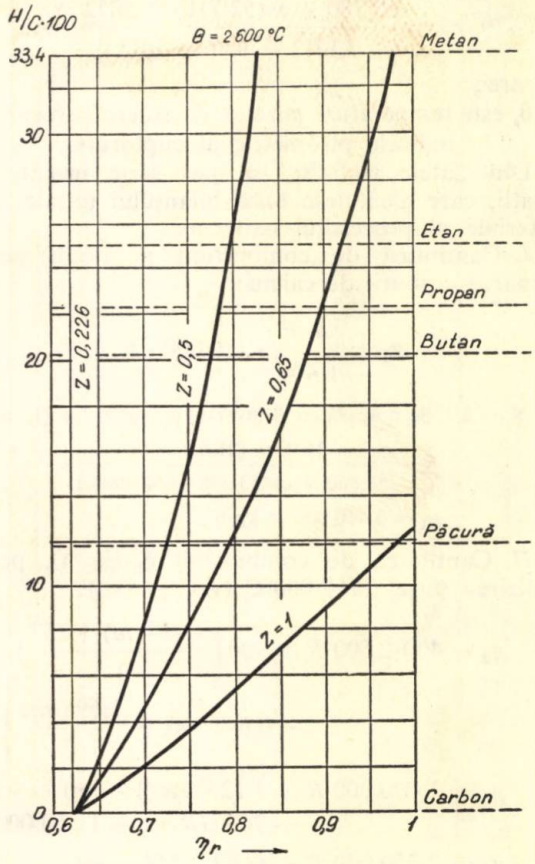


Fig. 2.

Tabela 1

	Procedeul electrotermic		Procedeul oxitermic literatură		Procedeul oxitermic calculat $m = 0$		Procedeul oxitermic $m = 0{,}3$ $Z = 0{,}8$ calculat	
	consum orar	consum spec.	consum orar	consum spec.	consum orar	consum spec.	consum orar	consum spec.
Var, kg	2 380	950	2 450	980	2 450	980	2 450	980
Cocs, kg	1 500	600	5 000	2 000	6 530	2 610	5 320	2 130
Oxigen, Nm^2	—	—	3 150	1 250	4 000	1 600	4 680	1 870
Energie, kWh	8 000	3 200	1 500	600	1 920	770	2 250	900
Metan, Nm^2	—	—	—	—	—	—	1 945	780
Gaze rezultate, Nm^2	950	380	5 750	2 300	8 300	3 320	11 000	44 000

Deoarece produsul $\mu\beta$ ia valori de ordinul a 10^6 și kCO_2 valori de ordinul a 10^{-4} mol/cm³s at, chiar la valori foarte mari ale cifrei Re, partea dreaptă a inegalității ia valori mai mici decît 0,36. În concluzie, pentru temperaturi mai mari decît 1 200°C, limitarea reacției de descompunere a apei pe cărbune nu este posibilă.

Experimental, la funcționarea gazogenelor cu temperaturi de pînă la 1 200°C [6] se constată un grad de descompunere a aburului variabil între 60 și 80%.

În concluzie, pentru realizarea procesului oxitermic se pot lua în considerare homologii superiori ai metanului în combinație cu combustibilii lichizi, fără a se putea renunța integral la consumul de cocs pentru combustie.

În tabela 1, pe baza datelor existente în literatură sau a celor calculate după relațiile stabilite, sînt date consumurile procesului oxitermic comparativ cu al celui electrotermic pentru o tonă de carbid cu 80,5% C_2Ca.

Consumul de var a fost considerat apropiat de cel realizat la cuptoarele electrotermice în funcțiune. Cifrele pentru cocs și energie pot să difere de la caz la caz, în funcție de puritatea materiilor prime. Valorile din tabelă au fost calculate pentru cocs uscat cu 13% cenușă, respectiv circa 85% carbon. Valorile pentru combustibil mixt (cocs + metan), după cum s-a arătat mai înainte, nu au decît un caracter de comparație, în practică nefiind convenabilă utilizarea gazului metan la valori $m < 0{,}3$ iar pentru $m > 0{,}3$ nu este posibilă.

Cuptorul oxitermic pentru producerea carbidului face parte din categoria cuptoarelor verticale. Gazele fierbinți din zona creuzetului circulă prin încărcătură în sens contrar cu materialul care coboară. Se realizează astfel principiul contracurentului și posibilitatea contactului intim între încărcătură și gaze. S-a analizat din punct de vedere teoretic funcționarea termică a furnalelor pentru producerea fontei. Deoarece, însă, ele se referă la schimbul de căldură în stratul încărcăturii între gazul agent termic și materialele din șarje, fără nici o legătură cu procesele fizico-chimice care au loc în cuptor, combinarea acestor două aspecte ale procesului din furnal complică problema atît de mult încît, deocamdată, rezultatele cercetărilor teoretice nu permit să fie folosite la calculul schimbului de căldură în furnal.

Deoarece în șarja cuptoarelor oxitermice se introduce numai cocs și var pentru reacția de formare a carbidului și cum această reacție are loc la temperaturi ridicate, deci în zona creuzetului, se poate considera cu suficientă exactitate că funcționarea lui termică este caracterizată prin transmiterea de căldură prin radiație, convecție și conducție, pe toată înălțimea cuptorului. De menționat este faptul că propagarea căldurii prin convecție își menține importanța ei de prim ordin pînă la temperaturi înalte ale gazului, deoarece, din cauză că spațiile dintre bucățile de material sînt foarte mici, radiația gezelor are loc în straturi subțiri, deci prezintă o importanță mai redusă.

Datorită celor expuse, cît și din cauza faptului că în cazul funcționării termice a cuptoarelor verticale nu este precizată acea parte a suprafeței care participă la schimbul de căldură, a fost necesar să se utilizeze coeficientul global de cedare termică, raportat la unitatea de volum al stratului. După datele lui F. F. Furnas și B. I. Kitaev, aceasta se exprimă prin relația:

$$\alpha_v = K \cdot T^{0,3} \text{ (kcal/m}^3\text{. h. gr)},$$

unde:

$$K = \frac{A_s \cdot w_g^{0,9} \cdot 10^a}{d^{0,75}},$$

în care:

A_s este un coeficient experimental egal pentru minereul de fier cu 160, pentru calcar cu 166, pentru cocs cu 170, pentru spărturi de șamotă cu 135;

w_g — viteza gazelor raportată la secțiunea totală a cuvei la 0°C și 760 mm col. Hg, m/s;

T — temperatura gazelor, °K;

d — diametrul bucăților, m;

D — diametrul cuptorului, m;

$$a = 1{,}68 - 2{,}56\ \varepsilon^2,$$

în care ε este porozitatea stratului de material, în fracțiuni de unitate.

Dacă V_0 (Nm^3/h) este debitul de gaze care se degajă pe oră în urma reacțiilor ce se petrec în cuptor:

$$w_g = \frac{V_0}{D^2\, 0{,}785 \cdot 3\,600}, \text{ m/s}$$

sau:

$$w_g^{0,9} = \frac{V_0^{0,9}}{D^{1,8} \cdot 1\,275}, \text{ m/s.}$$

Relația dintre coeficientul superficial și cel volumic de cedare termică trebuie să se exprime prin formula:

$$\alpha_s = \alpha_v \cdot \frac{V_m}{S_m}, \quad (\text{kcal/m}^2\,\text{h g}),$$

în care:

V_m este volumul stratului de material, m^3/h;

S_m — suprafața materialului în strat, m^2/h.

Dacă se admite, după F u r n a s, că suprafața bucăților neregulate este cu 25% mai mare decît suprafața sferelor cu același diametru, atunci:

$$\frac{V_m}{S_m} = \frac{d}{7{,}5\,(1-\varepsilon)}, \quad m.$$

Dacă se notează cu X înălțimea zonei situate deasupra creuzetului cuptorului oxitermic, în care se petrece fenomenul de transmitere a căldurii, cu $d\tau$ timpul în care pe o înălțime dX a cuptorului se petrece acest schimb și cu $d\theta$ variația temperaturii gazului pe aceeași înălțime, funcționarea termică a cuptorului poate fi exprimată de ecuația diferențială de ordinul I:

$$\frac{d\theta}{d\tau} - \frac{\alpha_v \cdot (1-B)}{\gamma \cdot C_p^s \cdot B} \cdot \theta = 0$$

în care:

γ reprezintă greutatea specifică medie a materialelor care alcătuiesc șarja, kgf/m^3;

C_p — căldura specifică medie a încărcăturii cuptorului, kcal/kgf.°C;

B — factorul nedimensional dat de raportul t/θ, în care t, °C, este temperatura materialului șarjat în porțiunea dX.

Conductibilitatea termică a bucăților de material este limitată. Pentru calculul duratei de încălzire a bucăților, respectiv timpul în care materialul parcurge înălțimea X a cuptorului, în cazul circulației în contracurent se poate folosi legea:

$$\tau = \tau' \left(1 + \frac{1}{n} \cdot \frac{\alpha_s \cdot d}{2\lambda}\right) \text{h},$$

τ este durata reală de încălzire, h;

τ' — durata de încălzire în cazul în care $\lambda = \infty$, h;

n — coeficientul constant egal pentru plăci cu 3, pentru cilindru cu 3,5, iar pentru sferă cu 5;

λ — conductibilitatea termică, kcal/m.°C h.

Pentru determinarea temperaturii medii a bucăților de material se poate utiliza formula:

$$t_m = t'_m + (\theta - t'_m)\left\{1 - \exp\left[-\frac{\alpha_s \cdot s_m}{W_m}\left(1 - \frac{W_m}{W_g}\tau'\right)\right]\right\} °\text{C}$$

în care:

t'_m este temperatura inițială a bucăților, °C;

θ — temperatura inițială a gazului, °C;

W_m și W_g — factorii termici ai materialului de încălzit, respectiv ai gazului, agent termic, kcal/°C h.

Dacă T_2 este temperatura, °K, a gazelor în zona creuzetului și T_1 temperatura, °K, a gazelor la ieșirea din cuptor, prin integrarea ecuației diferențiale stabilită se obține:

$$-\frac{1}{u} \ln \frac{1 - e^{u\tau' - v}}{1 - \frac{1}{e^v}} = \frac{\gamma \cdot C_p^s}{K} \cdot I$$

în care:

$$u = \frac{\alpha_s \cdot s_m}{W_g}; \quad v = \frac{\alpha_s \cdot s_m}{W_m}$$

$$I = -\frac{1}{0{,}3}\left[\frac{1}{T_2^{0,3}} - \frac{1}{T_1^{0,3}}\right] - \frac{b}{1{,}3}\left[\frac{1}{T_2^{1,3}} - \frac{1}{T_1^{1,3}}\right] - \frac{b^2}{2{,}3}\left[\frac{1}{T_2^{2,3}} - \frac{1}{T_1^{2,3}}\right] - \frac{b^3}{3{,}3}\left[\frac{1}{T_2^{3,3}} - \frac{1}{T_1^{3,3}}\right] - \frac{b^4}{4{,}3}\left[\frac{1}{T_2^{4,3}} - \frac{1}{T_1^{4,3}}\right].$$

Înălțimea X' a porțiunii utile a cuptorului (mai puțin înălțimea creuzetului) se poate afla din expresia generală:

$$X = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\Omega}{\rho \cdot D^2}\left\{\frac{v}{u} + \frac{\ln\left[1 - \frac{1}{e^\sigma}\left(1 - \frac{1}{e^v}\right)\right]}{u}\right\} \cdot k \cdot (T_2^{0,3} - T_1^{0,3})$$

în care:

$$k = \frac{0{,}00178 \cdot 10^a V_0^{0,9} \cdot d^{1,25}}{D^{1,8}\,(1-\varepsilon) \cdot \lambda}$$

în cazul în care:

$$A_s = 170$$

și:

$$\sigma = \frac{\alpha_s \cdot S_m}{W_g} \cdot \frac{\gamma \cdot C_p^s \cdot d^{0,75} \cdot D^{1,8} \cdot 1\,275 \cdot I}{A_s \cdot V_0^{0,9} \cdot 10^a}$$

sau făcînd înlocuirile respective pentru α_s și S_m se obține:

$$\sigma = \frac{W_m}{W_g} \cdot I$$

Ω — debitul gravimetric al materialului de șarjare, kgf/h;

ρ — greutatea volumetrică a materialului la care se ține cont și de indicele de tasare a cocsului în cuptor, kgf/m^3.

Dacă se notează cu indicele 1 termenii corespunzători cuptorului oximetric experimental și se scrie $1 - \frac{1}{e^v} \cong 1$, deoarece v ia, în general, valori mari, se poate scrie ecuația de bază pentru dimensionarea lui:

$$X_1 = E \cdot \Delta T\left[M\left(\frac{V_{01}}{D_1^2}\right)^{0,9} + Z\right], \quad m$$

în care:

$$E = \frac{\Omega}{\rho} \cdot \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{D_1^2}$$

$$\Delta T = T_2^{0,3} - T_1^{0,3}$$

$$M = \frac{W_g}{W_m} \cdot \frac{0{,}00178 \cdot 10^a \cdot d^{1,25}}{(1-\varepsilon)\,\lambda}$$

$$Z = 0{,}23 \frac{W_m}{S_m} \cdot \frac{d}{\lambda} \log\left[1 - \frac{1}{\exp \frac{W_m}{W_g} I}\right].$$

Tabela 2

A	T_1		T_2		E		ΔT		M		Z		V_0		D_1		D_2		X_1		X_2		H	
	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$	$m=0$	$m=0{,}3$
2 500	473	473	2 873	2 873	2,17	1,49	4,55	4,55	0,00163	0,0026	−0,0678	−0,096	8 300	11 000	3	3,34	—	—	6,75	7,68	—	—	9,1	10,35
5 000	473	473	2 873	2 873	2,17	1,49	4,55	4,55	0,00163	0,0026	−0,0678	−0,096	16 000	22 000	—	—	4,0	4,57	—	—	8,9	10,2	11,6	13,25
25 000	473	473	2 873	2 873	2,17	1,49	4,55	4,55	0,00163	0,0026	−0,0678	−0,096	83 000	110 000	—	—	8,15	—	—	—	18,2	—	23,7	—

Pentru un cuptor oxitermic cu o productivitate $N \cdot A$ kg carbid de 80,5% C_2Ca pe oră, în care N este mai mare sau mai mic ca unitatea, şi ţinînd cont de faptul că pentru cuptoarele verticale $X/D \cong n \cong$ const. înălţimea lui utilă notată cu X_2 se poate determina din expresia:

$$X_2 = N \cdot E \cdot \Delta T \frac{X_1^2}{X_2^2}\left[M\left(\frac{V_{02}}{D_1^2}\right)^{0,9} \cdot \frac{X_1^{1,8}}{X_2^{1,8}} + Z\right]$$

sau:

$$X_2^{4,8} - [N \cdot E \cdot Z \cdot \Delta T \cdot X_1^2]\, X_2^{1,8} = NEM \cdot \Delta T\left(\frac{V_{02}}{D_1^2}\right)^{0,9} \cdot X_1^{3,8}$$

care poate fi rezolvată prin aproximări succesive.

Pentru determinarea diametrului D_1 al cuptorului experimental, se poate utiliza formula stabilită pentru cuptoarele verticale de tip furnal pentru producerea fontei:

$$D = i \sqrt{C}$$

în care $i = 0{,}275 - 0{,}325$ şi $C - t$ cocs combustibil/24 h [6].

Se înţelege că din cauza numărului mare de termeni care intervin în relaţiile stabilite, o determinare cît mai apropiată de realitate este o problemă dificilă, şi aceasta în special în ceea ce priveşte determinarea factorilor termici care variază pe înălţimea cuptorului în funcţie de temperatură. Din această cauză, dimensiunile reale ale cuptorului experimental cu productivitatea A, kg/h, şi care se notează cu: X_1', vor fi $X_1' \neq X_1$ sau $X_1' = \chi \cdot X_1$. Ţinînd cont de această constantă χ experimentală, ecuaţia de dimensionare devine:

$$X_2^{4,8} - [N \cdot EZ \cdot \Delta T \cdot X_1^2 \chi^2]\, X_2^{1,8} =$$
$$= N \cdot E \cdot M \cdot \Delta T\left(\frac{V_{02}}{D_1^2}\right)^{0,9} \cdot X_1^{3,8} \chi^{3,8}.$$

Sub această formă ecuaţia poate fi generalizată şi pentru cuptoarele verticale tip furnal, utilizate în siderurgie sau în metalurgia neferoasă (cuptoare watterjaket sau furnale pentru obţinerea simultană a zincului şi a plumbului).

Datorită imperfecţiunii sistemului de calcul în ceea ce priveşte transmiterea căldurii în cuptoarele verticale, precum şi reacţiilor secundare care intervin pe toată înălţimea zonei utile a acestora, în special la cuptoarele siderurgice şi ale acelora din metalurgia neferoasă, constanta χ este întotdeauna supraunitară $\chi > 1$.

Pentru cuptoarele oxitermice, unde în zona considerată nu intervin reacţii secundare în măsura în care ele se fac simţite la celelalte cuptoare amintite, există toate şansele ca această constantă χ să fie cît mai apropiată de unitate.

În tabela 2 sînt trecute elementele de calcul şi rezultatele, după formulele stabilite pentru cuptoare exotermice la diferite capacităţi, în ipoteza $\chi = 1$.

Dacă se notează cu H înălţimea utilă totală, care cuprinde zona de încărcare a cuptorului şi zona creuzetului, şi dacă prin asemănare cu furnalele se scrie:

$H/X \cong 1{,}3 - 1{,}35$, respectiv $H/X \cong 1{,}35$ pentru capacităţi mici şi $H/X \cong 1{,}3$ pentru capacităţi mai mari:

$$H_1 = 1{,}35\, X_1 \text{ şi } H_2 = 1{,}3\, X_2$$

Cuptoarele oxitermice care ar funcţiona cu amestec de combustibili ar avea dimensiunile mai mari decît acelea cu combustibil solid, aşa după cum reiese din tabela 2, deci şi investiţia specifică mai mare.

Trecerea unui cuptor de la funcţionarea cu combustibil solid la funcţionarea cu combustibil mixt se face cu micşorarea producţiei.

Schema unei instalaţii experimentale pentru fabricarea carbidului după procedeul oxitermic este dată în figura 3.

Amestecul pentru şarjare, compus din var şi cocs este adus din instalaţia de pregătire de către banda transportoare *1* şi apoi prin intermediul elevatorului cu cupe *2*, silozurile *3* şi banda transportoare *4* se alimentează în cuptorul oxitermic *7*. Pe de altă parte, combustibilul solid, respectiv cocsul, vine în silozurile *6*, de unde, prin intermediul benzii transportoare *5*, se introduce în cuptor. Cele două benzi *4* şi *5* funcţionează alternativ în baza programului stabilit, pentru alimentarea cuptorului, şi sînt totodată sincronizate cu dispozitivul cu clopot, care asigură închiderea şi deschiderea gurii de încărcare a cuptorului.

Cuptorul oxitermic posedă în partea inferioară dispozitivele de introducere a oxigenului pentru combustie, precum şi arzătoarele pentru combustibil lichid sau gazos.

Scurgerea carbidului format în creuzetul cuptorului se face la partea inferioară prin două guri diametral

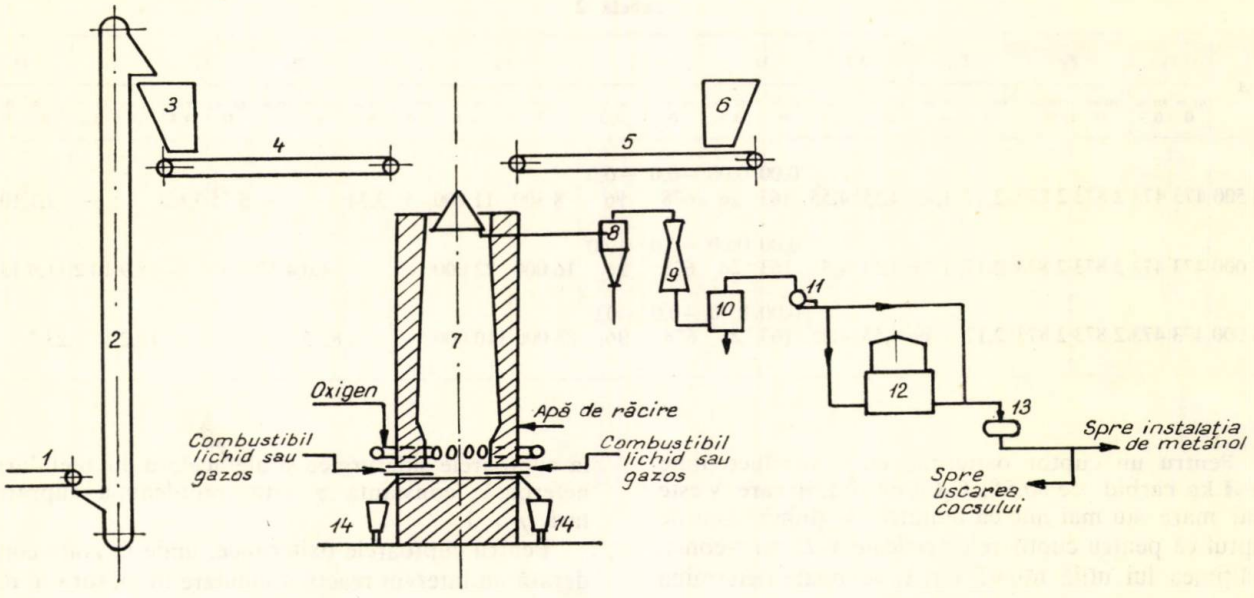


Fig. 3. Schema unei instalații experimentale pentru fabricarea carbidului după procedeul oxitermic:

1 — bandă transportoare de la instalația de pregătire a șarjei cocs-var; *2* — elevator cu cupe; *3* — silozuri de amestec de șarjare; *4* — bandă de alimentare amestec; *5* — bandă de alimentare combustibil solid; *6* — silozuri pentru combustibil solid; *7* — cuptor oxitermic; *8* — baterie de ciclon pentru desprăfuirea uscată; *9* — scruber Venturi pentru desprăfuirea finală; *10* — separator de apă; *11* — suflantă principală; *12* — gazometru umed pentru depozitarea amestecului de gaze; *13* — suflantă pentru vehicularea amestecului gazos spre consumatori; *14* — tren de vagoneți cu cuve pentru scurgerea carbidului.

opuse (pentru cuptorul de 2,5 t/h). Un tren de vagoneți, pe un traseu circular, asigură deplasarea cuvelor de scurgere și răcire spre cele două guri ale cuptorului.

Zona creuzetului, injectoarele de combustibil lichid și gazos, precum și duzele de insuflare a oxigenului sînt răcite cu apă. Această zonă ridică probleme speciale atît în ceea ce privește mărimea ei cît mai ales izolarea ei termică, precum și căptușirea cu cărămidă de înaltă refractaritate.

Gazele de reacție și combustie ies pe la partea superioară a cuptorului și trec prin sistemul de desprăfuire uscată și umedă, spre un gazometru, de unde sînt apoi dirijate spre consumatori.

Bibliografie

1. Winnacker, K. Tehnologia chimică anorganică (traducere din limba germană), **II**, Editura tehnică, București, 1962.
2. Wurster, C. În: Chemie Ing. Techn,. **28**, nr. 4—5, 1956.
3. * * * Buletin E.E. Grenoble, 1961.
4. * * * În: Rev. Chim., nr. 10, oct. 1963 (informare).
5. Krivandin, V. A., Molceanov, N. G. și Solomențev, S. L. Cuptoare metalurgice (traducere din limba rusă), Editura tehnică, București, 1963.
6. * * * Manualul inginerului termotehnician, **3**, Editura tehnică, București 1962.
7. Rostovțev, Teoria proceselor metalurgice (traducere din limba rusă) Editura tehnică, București.

I. Toma, V. Crăciunescu și Valeria Băbăiță

CONSIDERAȚII ASUPRA CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Creșterea continuă a producției se realizează prin construirea de întreprinderi și secții noi, modernizarea, reutilarea și dezvoltarea întreprinderilor existente și folosirea mai bună a capacităților de producție instalate.

Pentru asigurarea unui ritm înalt de creștere a producției industriale este necesară ridicarea continuă a productivității muncii, proces influențat de mai mulți factori, principalul fiind folosirea completă a capacității de producție a instalațiilor existente.

Prin capacitate de producție se înțelege cantitatea maximă de produse, în sortimentul stabilit, care poate fi realizată de o unitate de producție (întreprindere, secție etc.) în decursul unei anumite perioade de plan (an, trimestru, lună), în condiții optime de producție din punct de vedere tehnic și organizatoric.

Capacitatea de producție este un indicator principal al planului tehnic, industrial și financiar, prin care se fundamentează în special planurile de producție și de investiții ale întreprinderii.

În general, capacitatea de producție se poate exprima în aceleași unități de măsură ca și volumul producției. Se preferă exprimarea în unități naturale, fiind mai concludentă, mai reală și mai simplă.

După momentul în care se calculează, se disting capacitate de producție inițială, finală și medie.

Capacitatea inițială corespunde începutului perioadei de plan. Ea se determină pe baza utilajului existent și a acțiunilor tehnice care se vor mai realiza pînă la începutul perioadei de plan.

Capacitatea de producție finală C_f, cea existentă la sfîrșitul perioadei de plan, se stabilește pe baza capacității inițial existente și a capacităților care vor fi puse în funcțiune și vor fi lichidate în perioada respectivă de plan. Expresia ei generală este:

$$C_f = C_e + C_c + C_m - C_l, \qquad (1)$$

în care:

C_e reprezintă capacitatea de producție inițial existentă;

C_c, C_m — capacitățile noi de producție puse în funcțiune pe seama lucrărilor de construcții-montaj, respectiv de modernizare a utilajului și de perfecționare a procesului tehnologic;

C_l — capacitatea de producție lichidată în urma scoaterii din funcțiune a unor utilaje.

Capacitatea de producție medie se determină prin media ponderată a mărimii capacității de producție pentru diferite intervale ale perioadei de plan. Calcularea acestei capacități se face cu ajutorul relației:

$$C_{med} = C_e - \frac{C_l \cdot L_n}{12} + \frac{C_i \cdot L_f}{12} + \frac{C_e - \frac{C_l \cdot L_n}{12}}{100} \cdot p \qquad (2)$$

în care:

C_l reprezintă capacitatea de producție lichidată;

C_i — capacitatea de producție a utilajului nou instalat;

L_f, L_n — lunile de funcționare, respectiv de nefuncționare a utilajului pînă la sfîrșitul anului;

p — procentul de îmbunătățire a capacității de producție pe seama măsurilor tehnico-organizatorice aplicate utilajului inițial rămas în funcțiune.

Între capacitatea de producție medie și producția planificată sau efectivă există o diferență, care constituie rezerva capacității de producție. Gradul de folosire al capacității de producție planificat sau efectiv se exprimă procentual prin relațiile:

$$\frac{P_{pl}}{C_{med}} \cdot 100 \quad ; \quad \frac{P_{ef}}{C_{med}} \cdot 100 \qquad (3)$$

în care P_{pl}, P_{ef} reprezintă producția planificată, respectiv cea efectivă.

Capacitatea de producție este un indicator dinamic, care se modifică o dată cu dezvoltarea tehnicii, perfecționarea organizării producției și ridicarea nivelului de însușire și de folosire a tehnicii noi de către muncitorii fruntași.

Metodologia de calcul al capacității de producție este specifică diferitelor ramuri industriale, dar ea are la bază anumite principii metodologice generale. Se calculează pentru întreaga nomenclatură și toate sortimentele planificate, considerîndu-se folosirea completă a utilajelor și a suprafețelor de producție, ținîndu-se seamă de condițiile optime de lucru din punct de vedere tehnic și organizatoric și de secția sau utilajul conducător.

Stabilirea capacității de producție în industria chimică

Pentru determinarea capacității de producție în industria chimică și în sectoarele de activitate chimică ale altor ramuri productive trebuie să stabilim în primul rînd elementele de calcul.

În acest scop ne folosim de expresia indicatorului de utilizare intensivă I_u a unui utilaj:

$$I_u = \frac{P}{D \cdot T}, \tag{4}$$

în care:

P reprezintă producția realizată de utilaj în perioada considerată;
D — mărimea dimensiunii caracteristice a utilajului în procesul de producție (volumul unei coloane, suprafața vetrei unui cuptor etc.);
T — timpul efectiv de lucru al utilajului în scopul realizării producției P, în perioada considerată.

Din expresia indicatorului de utilizare intensivă a utilajului se poate stabili relația de calcul al producției:

$$P = I_u \cdot D \cdot T. \tag{5}$$

În această relație indicatorul de utilizare intensivă se referă la condițiile tehnico-organizatorice concrete de lucru din întreprinderi.

Cînd indicatorul de utilizare intensivă se referă la condițiile tehnico-organizatorice optime de întrebuințare a utilajului în producție, iar timpul de funcționare a utilajului este cel maxim posibil față de fondul de timp calendaristic, adică corespunde unui indicator optim de utilizare extensivă a utilajului, se poate scrie relația capacității de producție sub următoarea formulă generală:

$$C = I_u \cdot D \cdot E_u, \tag{6}$$

în care E_u este indicatorul de utilizare extensivă a utilajului.

Pentru a stabili factorii principali care influențează capacitatea de producție trebuie să desfășurăm expresiile celor doi indicatori de utilizare.

În cazul unei producții discontinue, P și T din relația indicatorului de utilizare intensivă reprezintă producția și durata de prelucrare a unei șarje. Scriind desfășurat expresiile lui P și T în funcție de factorii principali de care depind, se obține pentru indicatorul de utilizare intensivă următoarea formulă:

$$I_u = \frac{D \cdot f \cdot s \cdot c_m \cdot c_p \cdot r \cdot g}{D(T_b + T_a)}, \tag{7}$$

în care:

D este dimensiunea caracteristică de producție a utilajului;
f — gradul (coeficientul) de folosire a dimensiunii caracteristice de producție;
s — sortimentul producției;
c_m — calitatea materiei prime;
c_p — calitatea produsului finit;
r — randamentul de reacție;
g — cantitatea (în greutate) de materie primă care se prelucrează pe unitatea de dimensiune caracteristică;
T_b — timpul necesar pentru efectuarea operațiilor tehnologice (de bază);
T_a — timpul necesar pentru operațiile auxiliare.

Pentru un singur sortiment s stabilit prin plan și pentru o anumită calitate c_p a produsului, definită prin normativele obligatorii de calitate, formula de exprimare a indicatorului de utilizare intensivă se poate simplifica astfel:

$$I_u = \frac{f \cdot c_m \cdot r \cdot g}{T_b + T_a}. \tag{8}$$

În cazul unei producții continue care nu se mai realizează ciclic, pe șarje, ci în flux neîntrerupt, gradul de folosire f al dimensiunii caracteristice de producție a utilajului se poate considera egal cu unitatea, iar timpul auxiliar T_a consumat pentru încărcarea și descărcarea utilajului, pentru control tehnic, transport, dispare din relație, deoarece operațiile auxiliare se execută concomitent cu cele de bază.

Ținînd seamă de considerațiile făcute se poate exprima indicatorul de utilizare intensivă pe unitatea de timp prin relația:

$$I_u = \frac{D \cdot c_m \cdot r \cdot g}{D \cdot T_b} = c_m \cdot r \cdot a \tag{9}$$

în care a este cantitatea (în greutate) de materie primă prelucrată de utilaj în unitatea de timp și pe unitatea de dimensiune caracteristică.

Indicatorul de utilizare extensivă se poate exprima pentru o producție discontinuă (pe șarje) în următoarea formă generală:

$$E_u = T_c - T_t, \tag{10}$$

în care:

T_c este fondul de timp calendaristic anual (365 de zile sau 8 760 de ore);
T_t — timpul de întrerupere a activității utilajului în anul de plan.

Pentru o producție discontinuă, sezonieră și cu schimburi nelucrătoare, timpul de inactivitate se poate exprima prin relația:

$$T_i = T_n + T_{sn} + T_{os}, \qquad (11)$$

în care:

T_n este timpul normat pentru reparații;
T_{sn} — timpul de inactivitate a schimburilor nelucrătoare;
T_{os} — timpul de inactivitate corespunzător opririlor sezoniere.

În cazul unui regim continuu de funcționare a utilajului, timpul lui de inactivitate se reduce numai la timpul normat pentru reparații, care cuprinde timpul planificat pentru revizii și reparații curente, mijlocii și capitale. În acest caz, expresia indicatorului de utilizare extensivă devine:

$$E_u = T_c - T_i. \qquad (12)$$

Avînd toate elementele necesare se pot scrie acum relațiile de exprimare a capacității de producție:

— pentru procese discontinue:

$$C = I_u \cdot D \cdot E_u = \frac{f \cdot c_m \cdot r \cdot g}{T_b + T_a} D(T_c - T_i); \qquad (13)$$

— pentru procese continue:

$$C = I_u \cdot D \cdot E_u = c_m \cdot r \cdot a \cdot D(T_c - T_n). \qquad (14)$$

În cazul cînd pe un utilaj se produc mai multe sortimente, capacitatea de producție se poate exprima prin relațiile:

— pentru procese discontinue:

$$C = D \sum_{i=1}^{n} \frac{f_i \cdot c_{mi} \cdot r_i \cdot g_i}{T_{bi} + T_{ai}} t_{fi}, \qquad (15)$$

unde t_{fi} este perioada de timp pentru fabricarea sortimentului considerat, iar $\Sigma t_{fi} = T_c - T_i$;

— pentru procese continue:

$$C = D \sum_{i=1}^{n} c_{mi} \cdot r_i \cdot a_i \cdot t_{fi}, \qquad (16)$$

unde t_{fi} reprezintă tot perioada de timp pentru fabricarea sortimentului considerat, iar $\Sigma t_{fi} = T_c - T_n$.

Compararea capacității de producție planificată cu cea realizată este neconcludentă în perioadele de plan cînd diferă sortimentele. În asemenea cazuri este bine să se calculeze capacitatea de producție a utilajului pentru fiecare sortiment în parte, pe șarje de lucru identice sau pe unitate de timp, după cum producția se realizează într-un proces de fabricație discontinuu sau continuu.

Factorii care influențează capacitatea de producție în industria chimică sînt exprimați prin termenii din expresiile stabilite. Pentru a determina influența acestor factori asupra mărimii capacității de producție trebuie determinați cantitativ.

Analizînd expresiile finale stabilite sub aspectul calculării capacității de producție rezultă următoarele:

Termenul f, care reprezintă gradul optim de folosire a dimensiunii caracteristice a utilajului, corespunde gradului optim de încărcare a utilajului, adică încărcarea maximă posibilă fără apariția dificultăților, a nesiguranței în exploatare și fără înrăutățirea calității producției. Gradul optim de folosire a dimensiunii caracteristicii se poate determina din curba de variație a capacității de producție în funcție de încărcarea utilajului, cînd ceilalți factori se mențin constanți. El se exprimă cantitativ prin raportul dintre partea dimensiunii caracteristice care poate fi folosită în condiții optime și întreaga dimensiune caracteristică. De exemplu: în cazul unei autoclave de reacție gradul optim de folosire a dimensiunii caracteristice este raportul dintre volumul în metri cubi al autoclavei folosit în condiții optime de încărcare și volumul ei total.

Automatizarea proceselor chimice asigură menținerea constantă a parametrilor optimi de funcționare a utilajelor, deci și a gradului optim de folosire a dimensiunii caracteristice.

Termenul c_m, care exprimă calitatea materiei prime, trebuie să considerăm că se referă la calitatea superioară a materiei prime care se poate achiziționa în mod curent și care este precizată în normativele de calitate în vigoare. În aceste condiții termenul c_m din expresia capacității de producție are valoarea 1.

Randamentul de reacție r, cunoscut ca raportul dintre cantitatea de produs rezultată și cantitatea de materie primă introdusă în utilajul considerat, este un factor cu foarte mari rezerve în industria chimică. La exprimarea lui cantitativă trebuie să luăm în considerare cantitatea maximă de produs care se poate obține în perioada de plan considerată, din aceeași cantitate de materie primă, ținînd seamă de calitatea optimă a materiei prime și influența elementelor de tehnică nouă care urmează a fi aplicate în prealabil sau în intervalul de timp considerat (mecanizarea și automatizarea operațiilor tehnologice și auxiliare, modernizarea utilajului existent, introducerea unor procese de fabricație moderne, intensificarea proceselor chimice prin folosirea presiunilor și temperaturilor înalte, radiațiilor, catalizatorilor de mare durabilitate, randament și selectivitate etc.).

Cantitățile de materie primă g și a care se prelucrează pe unitatea de dimensiune caracteristică, respectiv pe unitatea de dimensiune caracteristică și unitatea de timp, trebuie să corespundă calității optime de materie primă luată în considerare la stabilirea capacității de producție.

Timpii de bază și auxiliar T_a și T_b sînt elemente importante ale ciclului de fabricație. În scopul calculării capacității de producție trebuie să pornim de la valorile realizate ale celor două elemente și să determinăm valorile lor îmbunătățite în funcție de măsurile tehnico-organizatorice prevăzute în perioada de plan, pentru perfecționarea proceselor de fabricație. În special, automatizarea și mecanizarea operațiilor tehnologice contribuie la reducerea ciclului de fabricație, factor cu mare influență asupra indicatorului de utilizare intensivă, respectiv asupra capacității de producție a utilajului.

Timpul planificat pentru reparații T_n trebuie să corespundă cel puțin normativelor de reparații stabilite. Pentru calcularea capacității de producție este indicat să se țină seamă și de îmbunătățirea normati-

velor în urma perfecționării activității de reparații. Prin scurtarea timpului planificat pentru reparații, reducerea duratei efective de executare a acestora, prelungirea timpului de funcționare a utilajului între două reparații succesive pe seama îmbunătățirii calității lucrărilor, se mărește indicatorul de utilizare extensivă a utilajului și, prin el, capacitatea de producție.

În producția discontinuă, timpul de întrerupere T_i conține, pe lîngă timpul afectat reparațiilor, și pierderile de timp cauzate de regimul zilnic de lucru și caracterul sezonier al fabricației. La stabilirea capacității de producție se va ține seama de reducerea maximă posibilă a întreruperilor prin măsuri tehnico-organizatorice de asigurare a unui grad cît mai ridicat de continuitate a producției.

Relațiile (13) și (14) au fost stabilite pentru un singur sortiment. Pentru calcularea capacității de producție în cazul cînd pe un utilaj se produc mai multe sortimente trebuie să determinăm durata de timp necesară fabricării fiecărui sortiment t_f. Dacă în timpul planificat de lucru al perioadei considerate urmează a se fabrica pe același utilaj trei sortimente, durata de fabricație pentru fiecare sortiment în parte, în funcție de cantitate și timpul de fabricație a unității sortimentului respectiv, se poate determina cu relațiile:

$$t_{f_1} = \frac{T}{P_1 \cdot t_1 + P_2 \cdot t_2 + P_3 \cdot t_3} P_1 \cdot t_1; \qquad (17)$$

$$t_{f_2} = \frac{T}{P_1 \cdot t_1 + P_2 \cdot t_2 + P_3 \cdot t_3} P_2 \cdot t_2; \qquad (18)$$

$$t_{f_3} = \frac{T}{P_1 \cdot t_1 + P_2 \cdot t_2 + P_3 \cdot t_3} P_3 \cdot t_3, \qquad (19)$$

în care:

P_1, P_2, P_3 reprezintă volumul producției pentru cele trei sortimente;

t_1, t_2, t_3 — durata de fabricație a unității fiecărui sortiment (valoarea corespunde sumei timpului de bază și auxiliar pentru fiecare sortiment considerat);

T — timpul efectiv de lucru al perioadei de plan ($T = T_c - T_i = E_u$ în cazul proceselor discontinue și $T = T_c - T_n = E_u$ pentru procesele continue).

În cazul cînd în plan se prevăd volumele sortimentelor *1* și *2* ca sarcini de stat trasate de forurile superioare, volumul producției sortimentului *3* (P_3) prevăzut de întreprindere în plan se determină astfel încît să se satisfacă relația:

$$T = t_{f_1} + t_{f_2} + t_{f_3}. \qquad (20)$$

Analiza capacității de producție în industria chimică

S-a arătat care sînt factorii cu influență asupra capacității de producție și cum trebuie să fie ei considerați în scopul calculării acestei capacități.

Pentru analiza modului în care s-a realizat capacitatea de producție în perioada considerată, trebuie să ținem seamă că în cursul activității de producție factorii de care depinde capacitatea de producție pot suferi diverse variații, cu influență pozitivă sau negativă asupra valorii capacității.

Mai trebuie să avem în vedere că progresul tehnic duce la îmbunătățirea calității producției. Ridicarea calității producției, exprimată cantitativ prin mărirea conținutului de substanță activă în produse sau îmbunătățirea indicatorului sorturilor, contribuie indirect la capacitatea de producție prin efectele economice obținute la consumatori. Aceste efecte sînt determinate de micșorarea consumurilor specifice și de prelungirea duratei de întrebuințare, care echivalează, la nivelul economiei naționale, cu o creștere a capacității de producție fără investiții suplimentare.

În scopul analizei influenței pe care o au principalii factori asupra capacității de producție, ne putem folosi de relații de calcul modificate, deduse din cele anterioare, completate cu factorul de calitate al produsului finit.

Pentru a fi concludentă compararea capacității stabilite cu cea efectivă, trebuie ca ambele să fie calculate cu aceleași relații, relații modificate în scopul analizei. Acestea sînt:

— pentru procese discontinue:

$$C = f \cdot t_f \cdot c_m \cdot c_p \cdot r \cdot g \cdot n_p \cdot D; \qquad (21)$$

— pentru procese continue:

$$C = t_f \cdot c_m \cdot c_p \cdot r \cdot a \cdot D, \qquad (22)$$

în care n_p reprezintă raportul $\frac{1}{T_b + T_a}$ (pentru procesele discontinue).

La stabilirea capacității de producție trebuie să ținem seamă că toți factorii din relațiile de analiză au semnificația și se exprimă cantitativ așa cum s-a arătat în prima parte a lucrării. (Stabilirea capacității de producție în industria chimică.)

Pentru determinarea capacității efective, exprimarea cantitativă a factorilor se modifică după cum urmează:

f reprezintă gradul efectiv de folosire a dimensiunii caracteristice a utilajului. El este definit prin raportul dintre partea dimensiunii caracteristice efectiv folosită și întreaga dimensiune caracteristică;

c_m — factorul calității materiei prime folosite. Se poate exprima în corelație cu factorul de randament al reacției. Cantitativ, se calculează prin raportul dintre randamentul de reacție corespunzător materiei prime efectiv folosite r' și randamentul care corespunde materiei prime de calitate optimă r, luată în considerare la stabilirea capacității de producție $\left(c_m = \frac{r'}{r}\right)$. Ambele randamente se determină în condițiile constante ale valorilor parametrilor tehnico-organizatorici la nivelul celor folosiți la stabilirea capacității de producție;

c_p — factorul de calitate al produsului finit obținut. Se exprimă cantitativ prin raportul dintre conținutul efectiv de substanță activă a produsului finit și conținutul luat în considerare la stabilirea capacității de producție,

Tabela 1

Nr. crt.	Indicatori	Capacitatea calculată	Capacitatea efectivă	Determinarea influenţelor
1	Capacitatea de producţie	C	P	$P-C$
2	Gradul de folosire a dimensiunii caracteristice	f_1	f_2	$(f_2-f_1)\cdot t_{f_1}\cdot c_{m_1}\cdot c_{p_1}\cdot r_1\cdot g_1\cdot n_{p_1}\cdot D_1$
3	Durata de fabricaţie a sortimentului considerat	t_{f_1}	t_{f_2}	$(t_{f_2}-t_{f_1})\cdot f_2\cdot c_{m_1}\cdot c_{p_1}\cdot r_1\cdot g_1\cdot n_{p_1}\cdot D_1$
4	Calitatea materiei prime	c_{m_1}	c_{m_2}	$(c_{m_2}-c_{m_1})\cdot f_2\cdot t_{f_2}\cdot c_{p_1}\cdot r_1\cdot g_1\cdot n_{p_1}\cdot D_1$
5	Calitatea produsului finit	c_{p_1}	c_{p_2}	$(c_{p_2}-c_{p_1})\cdot f_2\cdot t_{f_2}\cdot c_{m_1}\cdot r_1\cdot g_1\cdot n_{p_1}\cdot D_1$
6	Randamentul de reacţie	r_1	r_2	$(r_2-r_1)\cdot f_2\cdot t_{f_2}\cdot c_{m_2}\cdot c_{p_2}\cdot g_1\cdot n_{p_1}\cdot D_1$
7	Cantitatea (în greutate) a materiei prime pe dimensiunea caracteristică	g_1	g_2	$(g_2-g_1)\cdot f_2\cdot t_{f_2}\cdot c_{m_2}\cdot c_{p_2}\cdot r_2\cdot n_{p_1}\cdot D_1$
8	$n_p=\left(\frac{1}{T_b+T_a}\right)$	n_{p_1}	n_{p_2}	$(n_{p_2}-n_{p_1})\cdot f_2\cdot t_{f_2}\cdot c_{m_2}\cdot c_{p_2}\cdot r_2\cdot g_2\cdot D_1$
9	Dimensiunea caracteristică a utilajului	D_1	D_2	$(D_2-D_1)\cdot f_2\cdot t_{f_2}\cdot c_{m_2}\cdot c_{p_2}\cdot r_2\cdot g_2\cdot n_{p_2}$

sau prin raportul dintre indicatorul realizat al sortului şi cel corespunzător calităţii optime avute în vedere la stabilirea capacităţii de producţie;

r — factorul randamentului de reacţie obţinut. Este raportul dintre cantitatea de produs efectiv rezultată şi cantitatea de materie primă folosită. Randamentul de reacţie este influenţat atît de calitatea materiei prime cît şi de condiţiile tehnico-organizatorice ale procesului de fabricaţie. De aceea, valoarea lui cantitativă, în expresiile de analiză, se determină în condiţiile tehnico-organizatorice efective ale procesului pentru materia primă de calitate optimă avută în vedere la stabilirea capacităţii de producţie. Efectul modificării calităţii materiei prime a fost luat în considerare la interpretarea factorului c_m.

Ceilalţi factori t_f, g, a şi n_p se trec în relaţiile de analiză cu valorile efectiv realizate în perioada considerată.

Folosind relaţiile (21) şi (22) se pot stabili influenţele factorilor consideraţi asupra variaţiei capacităţii de producţie efective faţă de cea calculată. Metoda de analiză în cazul proceselor discontinue este prezentată în tabela 1.

În acelaşi fel se poate stabili metoda de analiză şi în cazul proceselor continue.

În general, problema stabilirii capacităţii de producţie şi, mai ales, a planificării unei dinamici de creştere a acesteia pe baza măsurilor tehnico-organizatorice pentru mobilizarea rezervelor întreprinderilor, în scopul îmbunătăţirii concrete, cantitative a factorilor de care depinde, nu constituie încă o preocupare susţinută şi de acelaşi nivel în toate fabricile chimice.

La Timişoara, de exemplu, în cele patru întreprinderi chimice această problemă este tratată diferit, incomplet. Ele nu folosesc o metodologie generală şi fundamentată ştiinţific pentru calcularea capacităţii de producţie. Se aplică destul de frecvent metodologia simplă pentru stabilirea capacităţii de producţie prin înmulţirea numărului de utilaje-cheie cu producţia apreciată ca maxim posibilă pe bază de date statistice nemobilizatoare. Se pierde din vedere că în calculul capacităţii de producţie a utilajului chimic intervin factori specifici cu influenţe hotărîtoare, care trebuie cunoscuţi, analizaţi şi mobilizaţi prin metode ştiinţifice specifice şi adecvate nu numai ramurii, ci şi chiar fiecărei întreprinderi în parte.

Concluzii

1. Stabilirea capacităţii de producţie în industria chimică este o problemă complexă, în bună măsură cu caracter specific. Relaţiile pentru stabilirea ei cuprind unii factori cu influenţă hotărîtoare (dimensiunea de lucru caracteristică şi gradul ei de folosire, randamentul de reacţie etc.), care nu se întîlnesc în alte ramuri industriale, decît în procese similare, cu caracter chimic (în industria materialelor de construcţie, siderurgie, industria alimentară etc.).

2. Relaţiile capacităţii de producţie, stabilite cu factori exprimaţi sub aspect calitativ şi cantitativ, permit interpretarea şi analiza capacităţii de producţie în scopul orientării măsurilor tehnico-organizatorice spre îmbunătăţirea gradului de folosire a capacităţii, precum şi spre obţinerea unor valori certe de planificare şi urmărire a realizărilor.

3. Posibilitatea urmăririi unitare a problemei capacităţii de producţie permite îmbunătăţirea mobilizării rezervelor de capacitate existente în prezent şi compararea concludentă a realizărilor, în acest domeniu, pe întreaga industrie chimică.

Bibliografie

1. Gh. Gheorghiu-Dej, Articole şi cuvîntări 1959–1961, p. 149–153.
2. Gh. Gheorghiu-Dej, Raport la cel de-al VIII-lea Congres al P.C.R., Editura politică, Bucureşti, 1960.
3. Pintilie, C. Economia, organizarea şi planificarea industriei socialiste, II, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, p. 529–582.
4. Kameniţer, S., Kontorovici, V. şi Pisciulin, G. Economia, organizarea şi planificarea întreprinderilor industriale. Ediţia a II-a revăzută şi completată. Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1962, p. 311–334.
5. * * * Probleme de economie industrială. Culegere de lecţii în ajutorul celor care studiază în cercurile de economie concretă. Ed. politică, Bucureşti, 1962, p. 224–250.
6. Florescu, M. În: Probleme economice, nr. 6, 1963, p. 32.
7. Bati, I. În: Probleme economice, nr. 6, 1963, p. 19.
8. Topală, E. V. În: Probleme economice, nr. 5, 1963, p. 29.
9. Iancu, A. În: Probleme economice, nr. 6, 1960, p. 18.
10. Omarov, A. În: Analele româno-sovietice. Economie, nr. 8, 1963, p. 53.
11. Mitrofanov, A. În: Analele româno-sovietice, Economie, nr. 9, 1962, p. 154.
12. * * * Curs de construcţie economică. Industrie-Construcţii, Ed. politică, Bucureşti, 1964, p. 181–201.

Facultatea de chimie industrială
Institutul politehnic — Timişoara

H. Gunesch şi J. Brandsch

DESPRE PUTEREA COLOIDO-PROTECTOARE A ALCOOLULUI POLIVINILIC

Pentru fabricarea dispersiilor apoase de acetat de polivinil (AcPV) se practică polimerizarea acetatului de vinil în prezenţă de coloid protector. Coloidul protector cu importanţa tehnică cea mai mare este alcoolul polivinilic (APV) [1]. În prezenta lucrare prin APV se înţelege un produs obţinut prin saponificarea acetatului de polivinil, cu un grad de hidroliză mai mare de 80%, solubil în apă. În practică, se utilizează diferite calităţi de APV, care diferă în ceea ce priveşte gradul de polimerizare mediu şi indicele de saponificare, deci numărul de grupe acetil conţinute, şi care au puteri coloido-protectoare diferite.

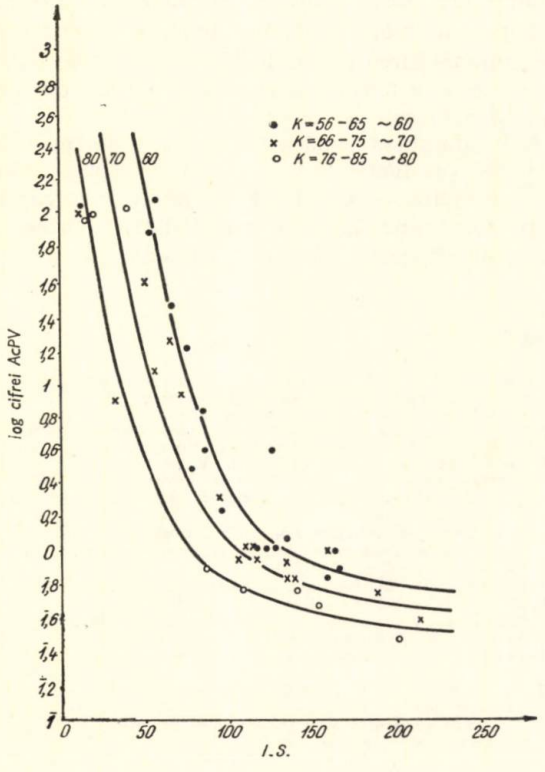


Fig. 1

Prepararea probelor de APV

Pentru a avea o imagine mai clară asupra puterii coloido-protectoare a unui domeniu larg de tipuri de APV, în laborator au fost preparate mai multe şarje de APV cu indicii de saponificare de la 0 la 200 şi cu mase moleculare medii, caracterizate aproximativ prin valoarea *K*, după Fikentscher, de la 50 la 85. Prepararea s-a făcut într-un malaxor de laborator, în care cîte 200 g AcPV perle, obţinute prin polimerizare în suspensie cu cantităţi variabile de peroxid de benzoil, au fost tratate cu 300 ml metanol şi cu cantităţi diferite de metoxid de sodiu pînă la obţinerea unui grad de saponificare dorit.

Caracterizarea probelor de APV

S-a încercat determinarea puterii coloido-protectoare a diferitelor probe de APV obţinute. În literatura de specialitate se indică metoda de determinare a cifrei de aur [2], deci a efectului stabilizator al coloidului protector asupra unei soluţii coloidale de aur. Preparînd solul de aur după indicaţiile din literatura de specialitate [2, 3] s-a constatat că soluri de aur preparate în condiţii identice prezintă proprietăţi coloide diferite. În consecinţă, nu s-a reuşit caracterizarea în mod reproductibil a puterii coloido-protectoare a APV. De aceea s-au elaborat două metode pentru caracterizarea puterii coloido-protectoare a APV.

Metoda I

Drept coloid de bază se utilizează o dispersie de AcPV, obţinută prin polimerizarea acetatului de vinil în soluţie apoasă diluată, folosind ca iniţiator persulfatul de potasiu.

Prepararea solului de AcPV

Într-un balon de 250 ml cu şlif se introduc 100 ml apă distilată, 2,5 ml acetat de vinil pur şi 25 mg persulfat de potasiu. Balonul se introduce într-un pahar Berzelius de 600 ml şi se adaptează un refrigerent

ascendent cu șlif. Conținutul balonului se agită magnetic. După dizolvarea monomerului și a inițiatorului, se circulă prin pahar apă de 65°C de la un termostat, timp de o oră. Se obține un latex alb de AcPV, cu un un conținut mediu de 1,8% substanță solidă.

Determinarea cifrei de AcPV

Pentru determinarea puterii coloido-protectoare, respectiv a cifrei de AcPV (analogă cu cifra de aur), se introduc într-o serie de eprubete cîte 0,6—0,7 ml sol de AcPV, egal cu 12 mg AcPV/eprubetă, și cantități crescînde de APV de studiat. Apoi se diluează conținutul fiecărei eprubete la 20 ml și se adaugă cîte 1 ml soluție 10% de clorură de sodiu. Se omogenizează conținutul eprubetelor. După ce s-au menținut timp de 30 min într-un termostat la 20°C, eprubetele se scot pe rînd, se astupă și se agită conținutul lor printr-o singură răsturnare a eprubetei, după care se pun înapoi în stativ. Se stabilește de la care eprubetă nu mai are loc o coagulare a AcPV. Cantitatea de APV, în mg, conținută în eprubeta respectivă, reprezintă cifra de AcPV a probei cercetate.

În tabela 1 se dă un exemplu de determinare a cifrei de AcPV.

Proba:

APV obținut prin alcooliza AcPV;
I.S. = 115,1 mg KOH/g;
grad de alcooliză = 90%;
K = 68;
Sol de AcPV 1,81% = 12 mg AcPV/0,66 ml

Cifra de AcPV a APV studiat este deci 0,9.

Reproductibilitatea determinărilor se vede din tabela 2, în care sînt redate cifrele de AcPV, obținute la același APV, cu soluri de AcPV diferite.

Latexul (solul) de AcPV este stabil și poate fi păstrat mai multe săptămîni, cifra de AcPV a aceluiași APV rămînînd neschimbată.

Rezultate experimentale

După ce s-a pus la punct această metodă de analiză, s-au determinat cifrele de AcPV la majoritatea probelor de APV obținute în laborator, cît și la unele tipuri de APV din import, astfel: Rhodoviol HS 100 (Rhône-Poulenc Paris, Franța): *K* = 79, *I.S.* = 107; Gohsenol KH 17 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. Osaka, Japonia): *K* = 78, *I.S.* = 200 și APV Erevan (U.R.S.S.): *K* = 68, *I.S* = 11.

Rezultatele au fost grupate în tabelele 3, 4 și 5, după valoarea *K* a alcoolului polivinilic. Gruparea în cele trei grupe, cu valori *K* cuprinse între limitele 56—65 (medie 60), 66—75 (medie 70) și 76—85 (medie 80) s-a făcut, ținîndu-se cont de faptul că valoarea *K* în cazul APV este funcție de concentrația soluției și de indicele de saponificare.

Aceste rezultate au fost redate și în figura 1, reprezentînd logaritmul cifrei de AcPV, funcție de indicele de saponificare. Cele trei curbe corespund valorilor *K* medii egale cu 60, 70 și 80.

Tabela 1

Proba	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Sol de AcPV, ml	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
APV, mg	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
H_2O, ml	17,5	17,5	17,5	17	17	17
NaCl 10%, ml	1	1	1	1	1	1
Aspect după 30 minute	+	+	+	—	—	—

\+ coagulează;
— nu coagulează.

Tabela 2

Proba	AcPV, %	Cifra AcPV
L 16	1,79	0,9
L 17	1,68	0,8
L 18	1,87	0,9
L 19	1,74	0,9
L 20	1,83	0,9
L 21	1,83	0,9
L 22	1,89	0,9
L 23	1,81	0,9
L 24	1,79	0,9
L 25	1,83	0,9

Tabela 3

K = 56 — 65

Nr. probei	*I. S.*	Cifra AcPV	Nr. probei	*I. S.*	Cifra AcPV
12	96	1,7	41	63	30
13	115	1,1	42	75	17
18	78	3,1	43	84	7
19	11	105	47	159	0,7
30	164	0,8	48	134	1,2
31	121	1,2	49	83	4
32	125	1,2	51	126	4
34	160	1	56	57	120
40	51	80			

Tabela 4

K = 66—75

Nr. probei	*I. S.*	Cifra AcPV	Nr. probei	*I. S.*	Cifra AcPV
14	138	0,7	29	176	0,6
15	107	0,9	33	71	9
Erevan	11	100	35	66	19
23	135	0,9	36	50	40
24	116	0,9	37	53	12
25	159	1	38	32	8
26	134	0,7	44	93	2
27	111	1,8	52	212	0,4
28	112	1,4			

Tabela 5

$K = 76-85$

Nr. probei	*I. S.*	Cifra AcPV	Nr. probei	*I. S.*	Cifra AcPV
6	87	0,8	Rh.	107	0,6
9	29	105	50	153	0,5
10	16	90	53	140	0,6
KH 17	200	0,3	54	20	100

Tabela 6

C	Aspect emulsie
5	+
5,5	+
6	—
7	—

+ coagulează;
— nu coagulează.

Tabela 7

APV	C_{min}, %	*K*	*I. S.*	Cifra AcPV
Rh.	2	80	110	0,6
28	2,5	70	110	1,4
13	3	60	110	1,1

Tabela 8

APV	C_{min}, %	*I. S.*	K_s	Cifra AcPV
Erevan	6	11	65	100
13	3	115	65	1,1
52	6	212	65	0,4

Tabela 9

APV	*I. S.*	Conc. APV inițial	Conc. după coagulare
Erevan	11	1	0,97
Rh HS 100	107	1	1,89
Gohsenol KH 17	200	1	2,1

Metoda a II-a

S-a încercat caracterizarea puterii coloido-protectoare a APV, determinînd concentrația de APV minimă necesară pentru stabilizarea unei dispersii apoase de AcPV de 50%.

Determinarea concentrației minime

S-au efectuat serii de polimerizări în emulsie cu coloid protector, după metoda autorilor [4] în două faze. În prima fază se introduc într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent cu reflux și pîlnie de picurare, așezat într-o baie de apă termostatată, 100 ml soluție APV de un anumit tip și o anumită concentrație, 20 ml monomer (acetat de vinil) și 30 mg persulfat de potasiu. După polimerizarea monomerului la 60°C timp de 2 ore, se adaugă 87 ml monomer și 0,1 g peroxid de benzoil, se ridică temperatura la 70°C și se continuă cu agitarea pînă la încetarea refluxului, iar apoi încă 30—45 min. După răcire, se stabilește dacă polimerul a coagulat sau nu. De exemplu, în cazul APV Erevan s-au efectuat patru polimerizări, în care concentrația APV în faza apoasă a fost 5, 5,5, 6 și 7%. S-au obținut rezultatele din tabela 6.

Concentrația minimă necesară în cazul APV Erevan este deci 6%.

Rezultate experimentale

Pentru trei tipuri de APV, cu indicele de saponificare în jurul valorii de 110 mg KOH/g, iar cu mase moleculare medii diferite, se obțin rezultatele din tabela 7.

Pentru trei tipuri de APV, cu valori *K* apropiate și cu indici de saponificare diferiți, s-au obținut rezultatele din tabela 8.

Din tabelele 7 și 8 se vede că cifra de AcPV nu indică concentrația minimă necesară în timpul polimerizării.

Discutarea rezultatelor

Comparînd rezultatele obținute după cele două metode de caracterizare a puterii coloido-protectoare a APV, se constată o neconcordanță pronunțată. Deosebirea principală a celor două metode de determinare a puterii coloido-protectoare a APV constă în aceea că la metoda I se determină efectul stabilizator al APV adăugat, după terminarea polimerizării, pe cînd la metoda a II-a se determină efectul stabilizator al APV, adăugat înaintea polimerizării. De aici rezultă că puterea coloido-protectoare se modifică în timpul polimerizării.

O explicație a acestui fenomen ar fi grefarea acetatului de vinil pe alcoolul polivinilic, ceea ce confirmă literatura de specialitate [5, 6]. Totodată însă, există și date care infirmă această grefare [7].

Pentru orientare, s-au făcut următoarele încercări:

S-a plecat de la următorul raționament: în cazul în care grefarea nu are loc, concentrația soluției de APV rămasă după coagularea omopolimerului acetatului de vinil trebuie să fie egală sau mai mică decît cea a soluției de APV înainte de polimerizare. În cazul în care grefarea are loc, concentrația soluției de APV, după coagulare, trebuie să fie mai mare datorită creșterii masei moleculare a APV.

S-au polimerizat 2,5 ml acetat de vinil monomer cu 25 mg persulfat de potasiu în 100 ml soluție 1% de APV de un anumit tip. La dispersia obținută s-au adăugat 10 ml clorură de sodiu 10%, și după 24 de ore s-a îndepărtat coagulatul format, prin filtrare. Apoi, clorura de sodiu din filtrat s-a îndepărtat prin dializă, față de apă distilată. S-a determinat conți-

nutul în solide al filtratului. Rezultatele sînt redate în tabela 9.

Se poate presupune că polimerul rămas necoagulat este un copolimer grefat, a cărui concentrație crește invers proporțional cu gradul de hidroliză al alcoolului.

Concluzii

Din datele experimentale găsite se pot trage următoarele concluzii:

— Metoda de determinare a cifrei de AcPV caracterizează mai precis și mai reproductibil puterea coloido-protectoare a APV decît metoda de determinare a cifrei de aur.

— În cazul acetatului de polivinil, metoda devine specifică întrucît se folosește ca coloid de bază AcPV coloidal, și nu un coloid anorganic.

— Cifra de AcPV nu poate servi drept criteriu de alegere a APV optim din punctul de vedere al polimerizării acetatului de vinil în dispersie, datorită schimbării puterii coloido-protectoare în cursul polimerizării.

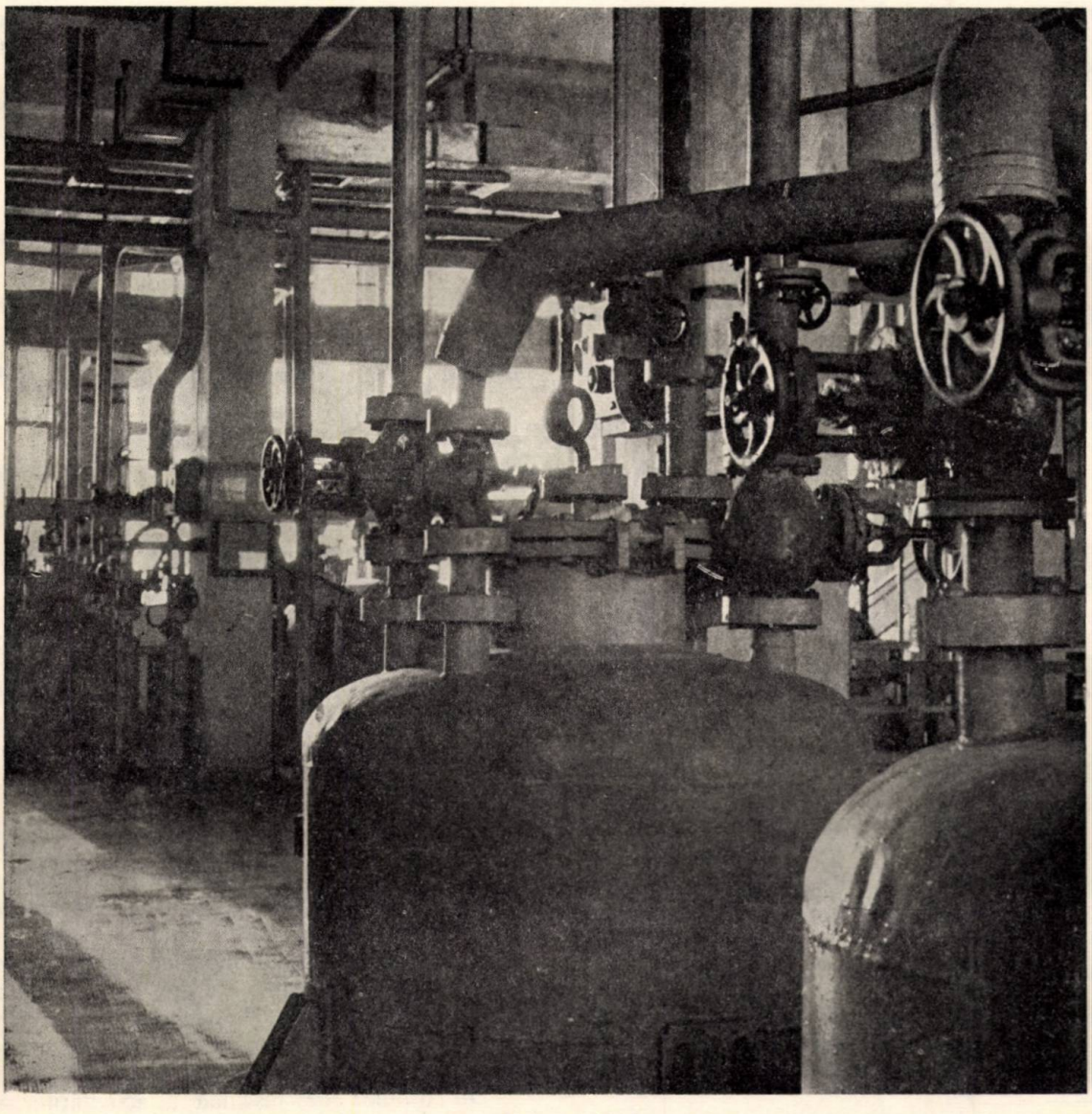
— APV cu calități optime, pentru polimerizarea în dispersie a acetatului de vinil, poate fi ales pe baza unui criteriu practic, cum este concentrația minimă de coloid protector, necesară pentru obținerea unei dispersii stabile de AcPV 50%.

— Concentrația minimă a soluției de APV necesară pentru obținerea unei dispersii stabile de AcPV nu depinde numai de tipul de APV folosit, ci devine funcție și de rețeta și de condițiile de polimerizare folosite.

Bibliografie

1. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Ed. III, **14**, 1963, p. 130.
2. Capitani, C. și Pirrone, G. În: Ind. Chim Belge, **20**, 1954, p. 685.
3. Fabrikanos, A., Athanassion, S. și Lieser, K. H. În: Ref. J. Him., 5 B. 1964, p. 778.
4. * * * Brevet al Republicii Socialiste România, 45707, 1962
5. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Ed. III, vol. **14**, 1963, p. 234.
6. Shirakashi, K., Isikawa, K. și Miyasaka, K. În: Makromolek. Chem., **73**, 1964, p. 252.
7. Traaen, A. H. În: J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1963, p. 581—589.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul serviciului de cercetări al Uzinelor chimice — Rișnov.



Un aspect de la Uzinele chimice — Rîșnov.

Felicia Biazzi, Edith Paltin, Francisca Iohan, Monica Zaharia şi Ioana Onoca

AMIDE CA PRODUSE AUXILIARE ÎN FABRICAREA MATERIALELOR PLASTICE

Consideraţii asupra formării amidelor prin reacţia acizilor graşi cu ureea

Nota II

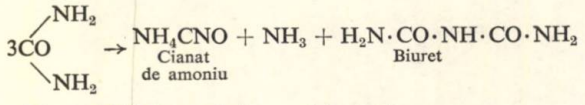
Formarea unei amide prin reacţia dintre un acid gras şi uree la încălzirea amestecului este posibilă în condiţiile descompunerii termice a ureii. Reacţia are loc cu formarea a o serie de produşi secundari.

Atît chimismul descompunerii ureii, cît şi cel de formare a amidelor în acest proces constituie şi în prezent o temă de cercetare şi discuţii. După unii autori sînt posibile trei căi de formare a amidelor*.

Este posibil ca mecanismul de adiţie să fie funcţie de regimul termic aplicat; ca urmare, modul de descompunere a ureii este determinant. De aceasta depinde nu numai conversia în amidă, dar şi produşii secundari formaţi, respectiv cantitatea lor, care înglobată în amidă poate influenţa asupra calităţii amidei.

Prin încălzire peste punctul de topire, respectiv la temperaturi cuprinse între 130 şi 200°C, ureea se descompune lent. În anumite intervale de temperatură este favorizată formarea unuia sau altuia dintre produşii secundari.

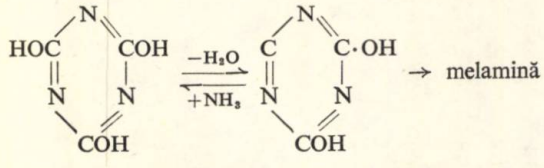
Între 150 şi 160°C descompunerea poate fi reprezentată prin ecuaţia:



Peste 160°C se obţine acid cianic:

$$NH_4CNO \rightarrow NH_3 + HNCO.$$

Acidul cianic trece în trimerul său, acidul cianuric, şi mai departe în amelidă:



Alte teorii arată că procesul debutează prin descompunerea ureii în acid cianic şi NH_3, reacţia fiind reversibilă:

$$H_2NCONH_2 \rightleftarrows OCNH + NH_3 \rightarrow CNONH_4.$$

Încălzirea lentă a permis să se deceleze în cursul acestei lucrări pe parcursul reacţiei, biuretul, acidul cianic etc., în timp ce la o încălzire mai rapidă la temperaturi de peste 180°C apar, evident, acidul cianuric şi polimerii săi (formula I).

Viteza de conversie a ureii şi cea a tuturor transformărilor consecutive depind de viteza cu care se efectuează îndepărtarea NH_3 din sistem, deoarece fenomenul chimic al fixării amoniacului sub formă de ion NH_4^+ este un proces mult mai rapid decît cel fizic al difuziunii şi degajării sale ca atom în atmosferă.

Procesul de descompunere a ureii începe, după unele teorii, prin formarea carbamatului de amoniu sau a cianatului de amoniu care sublimă.

În ceea ce priveşte apariţia biuretului sînt emise, de asemenea, mai multe teorii. Se presupune că acesta se formează din acid cianic şi uree netransformată, prin adiţie:

$$NHCO + H_2NCO \cdot NH_2 \rightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2,$$

sau că acidul cianic poate suferi şi o dimerizare la aşa-zisul acid dicianic (izocianatul de carbonil):

$$NHCO + HNCO \rightleftarrows \underset{\text{Acid dicianic}}{H_2NCO \cdot NCO},$$

iar biuretul va lua naştere la descompunerea ureii prin adiţia NH_3 la acid dicianic, şi nu prin adiţia ureii la acidul cianic.

Acidul cianuric se formează fie prin polimerizarea acidului cianic, fie prin descompunerea biuretului (I).

Şi în privinţa succesiunii de reacţii la termoliza ureii ca atare există diferite teorii. Acestea s-ar datora unor reacţii de adiţie: fie la acidul cianic nedisociat I′, fie la acidul conjugat corespunzător (cationul carbamidic I″, care apare în sistem datorită autoprotolizei acidului cianic):

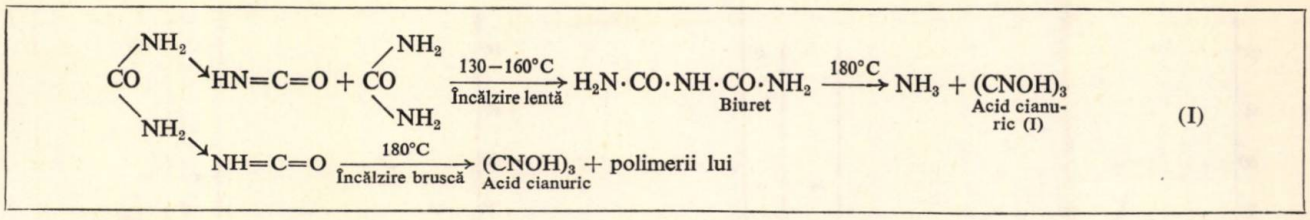
$$\underset{I'}{NHOC} + XH \qquad \underset{II''}{OC^+ \cdot NH_2} + X^-$$

În acest caz, rolul acidului XH revine acidului cianic însuşi. Cationul I″, are un caracter electrofil mai accentuat decît acidul cianic I′, deci este mult mai sensibil la atacul diverşilor agenţi nucleofili.

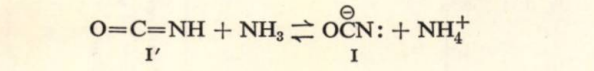
În ceea ce priveşte măsura în care agenţii nucleofili contribuie la canalizarea procesului pe un drum sau altul, aceasta depinde de activitatea nucleofilă specifică şi de concentraţia respectivă în sistem.

În ordinea descrescîndă a activităţilor nucleofile, în primul rînd sînt anionii de cianat I (care

* Nota 1. Rev. Chim., **16**, nr. 3, 1965, p. 153.

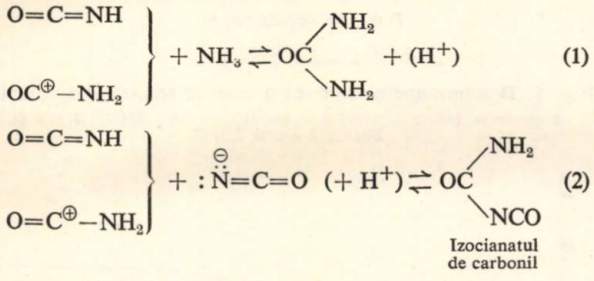


rezultă în primul rînd din reacţia protolitică):



şi apoi molul de NH_3, care constituie celălalt produs primar al termolizei.

Anionul cianat $O\overset{\ominus}{C}N$: şi molul de NH_3, cu toate că sînt în concentraţii foarte reduse, sub limita de sensibilitate, concurează între ele astfel încît au loc paralel reacţiile:



La rîndul său, izocianatul de carbonil poate fi angrenat în reacţii analoge cu cele din ecuaţiile (1) şi (2), ducînd la biuret.

Partea experimentală

Apariţia şi reţinerea produşilor secundari în amidă sînt importante în procesul urmărit.

Reacţia de amidare cu uree este o reacţie complexă ca mecanism. Modul de descompunere a ureii şi viteza de reacţie a produşilor secundari sînt funcţie de temperatură şi de modul de încălzire; ca urmare, în lucrările experimentale s-a realizat şi termoliza ureii.

Atît amoniacul cît şi acidul cianic, care după unele teorii participă la formarea amidei şi, în acelaşi timp, au un rol direct sau indirect în formarea celorlalţi produşi secundari, sînt formaţi « în situ», din descompunerea ureii. Termoliza ureii s-a făcut la temperaturile şi în timpii corespunzători celor folosiţi în studiu pentru cele trei variante de lucru, şi anume la temperaturi cuprinse între 150 şi 230°C.

Linia generală a modului de descompunere a ureii s-a verificat termogravimetric, iar produşii de descompunere a ureii s-au analizat cromatografic*.

S-a urmărit apariţia în special a biuretului, produs secundar cu pondere mare, şi de asemenea a ureii nereacţionate. Din figurile 1—5 rezultă că modul de încălzire are influenţă asupra formării biuretului, cantitatea acestuia crescînd sensibil pînă la temperatura de 200°C. Peste 200°C cantitatea de biuret începe să scadă.

Unele încercări nu au putut fi urmărite pînă la capăt cromatografic, deoarece apar pe parcurs răşini, prin formarea unor produşi de condensare mai avansaţi.

---

* Nota III. Cromatografie pe strat subţire şi pe hîrtie, sub tipar.

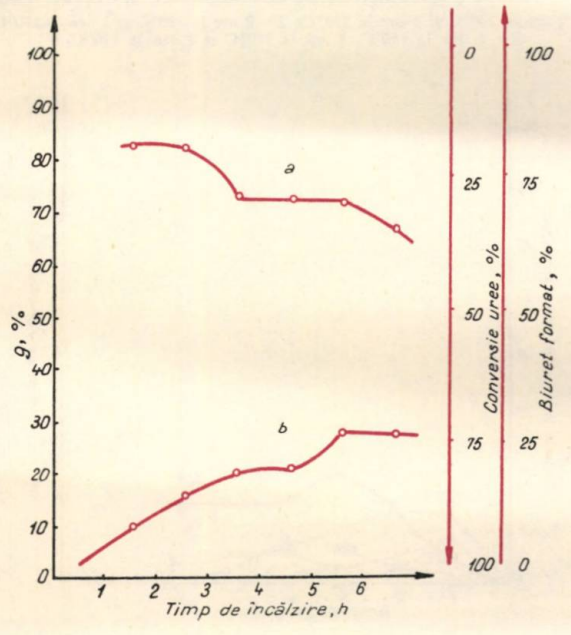


Fig. 1. Termoliza ureii la 150°C.
Experienţa 28: *a* — uree; *b* — biuret; *t* = 150°C.

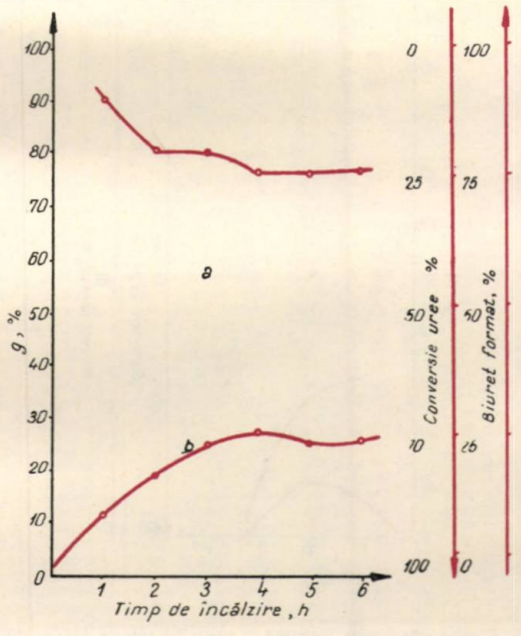


Fig. 2. Termoliza ureii la 170°C.
Experienţa 38: *a* — uree; *b* — biuret; *t* = 170°C.

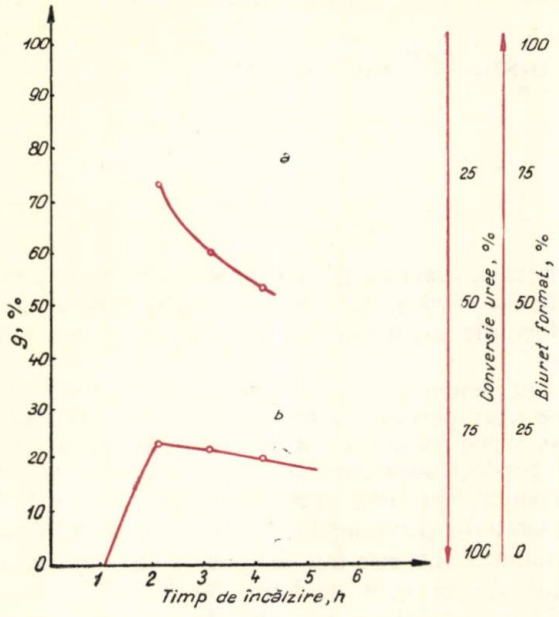


Fig. 3. Termoliza ureii la 190°C.
Experienţa 40: *a* — uree; *b* — biuret; *t* — 190°C.

Tot cromatografic s-a urmărit şi formarea altor produşi, ca acidul cianuric, amelida şi melamina.

Din analiza cromatografică apare că încălzirea lentă favorizează formarea melaminei.

În ceea ce priveşte formarea acidului cianuric, acesta se găseşte în proporţie de 20—30% în jurul temperaturii de 190°C.

Unii produşi de descompunere a ureii (melamina şi acidul cianuric) nu se regăsesc în experienţele de obţinere a amidei decît în unele cazuri şi în urme.

Din analiza termogravimetrică reiese că descompunerea ureii are loc lent la temperaturi corespunzătoare primei variante de lucru (150—180°C) şi mult mai accentuată şi bruscă pe o treaptă mai ridicată

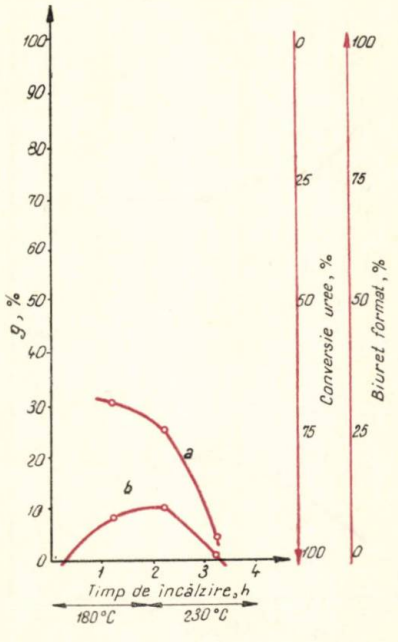


Fig. 4. Descompunerea termică a ureii în trepte (180—230°C).
Experienţa 140: *a* — uree; *b* — biuret; *t* = 180—230°C; 1 oră la 180°C; 2 ore la 230°C.

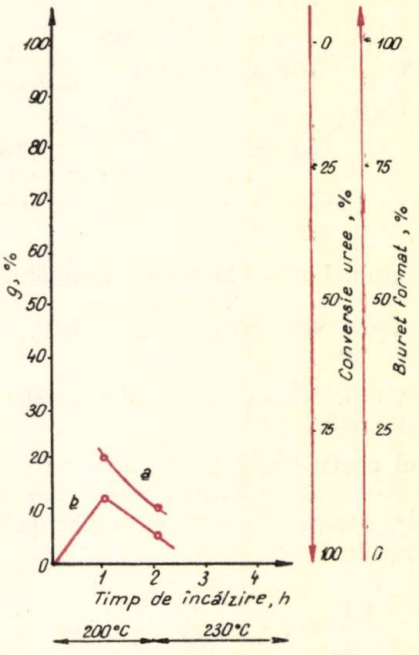


Fig. 5. Descompunerea termică a ureii în trepte (200—230°C).
Experienţa 149: *a* — uree; *b* — biuret; *t* = 200—230°C; 1 oră la 200°C; 2 ore la 230°C.

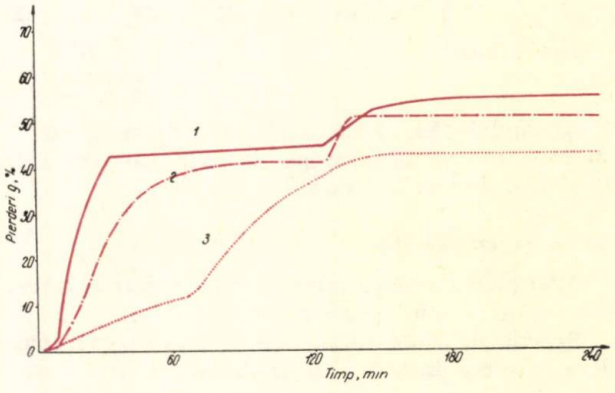


Fig. 6. Curbe trigonometrice ale descompunerii în trepte a ureii:
1 — 2 ore la 200°C şi 2 ore la 230°C; *2* — 2 ore la 180°C şi 2 ore la 230°C; *3* — 1 oră la 150°C, 1 oră la 170°C şi 2 ore la 190°C.

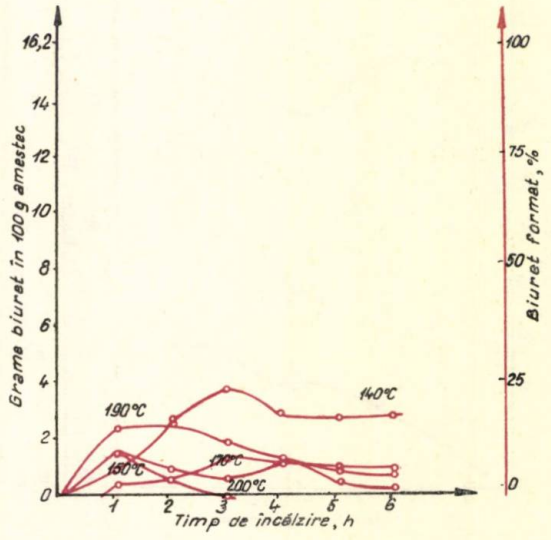


Fig. 7. Influenţa temperaturii asupra formării biuretului. Raport molar acid oleic: uree = 1 : 1; la 230°C nu se regăseşte biuret.

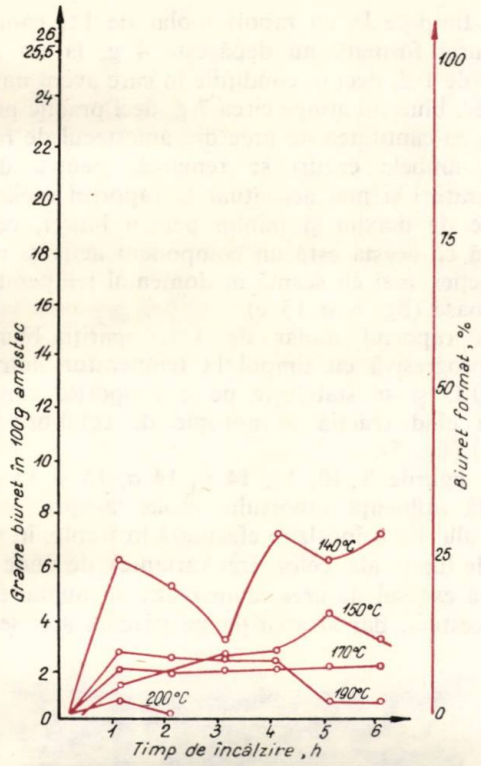


Fig. 8. Influenţa temperaturii asupra formării biuretului. Raport molar acid oleic: uree — 1 : 2; la 230°C nu se regăseşte biuret.

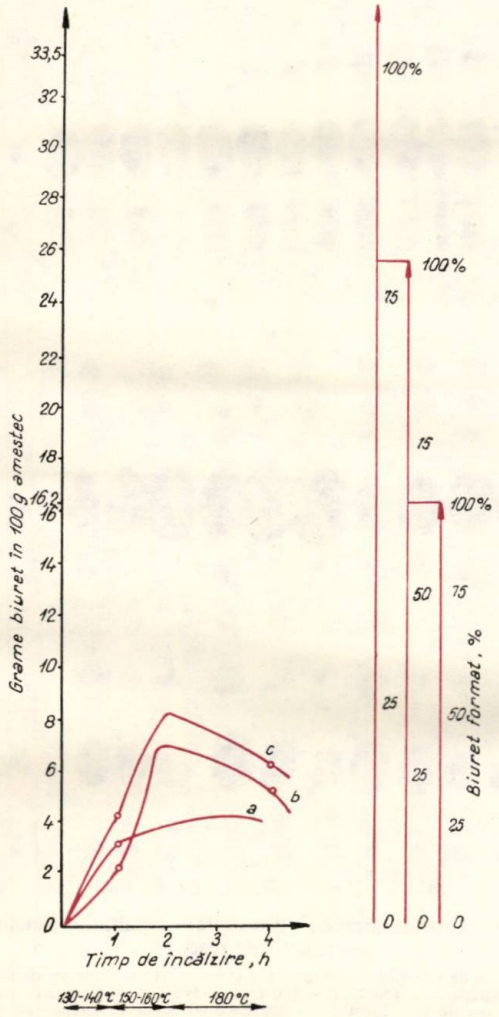


Fig. 9. Influenţa raportului molar asupra formării biuretului (încălzirea efectuată în trepte).

Varianta I: 130—180°C. Raport molar: *a* — 1:1; *b* — 1:2; *c* — 1:3.

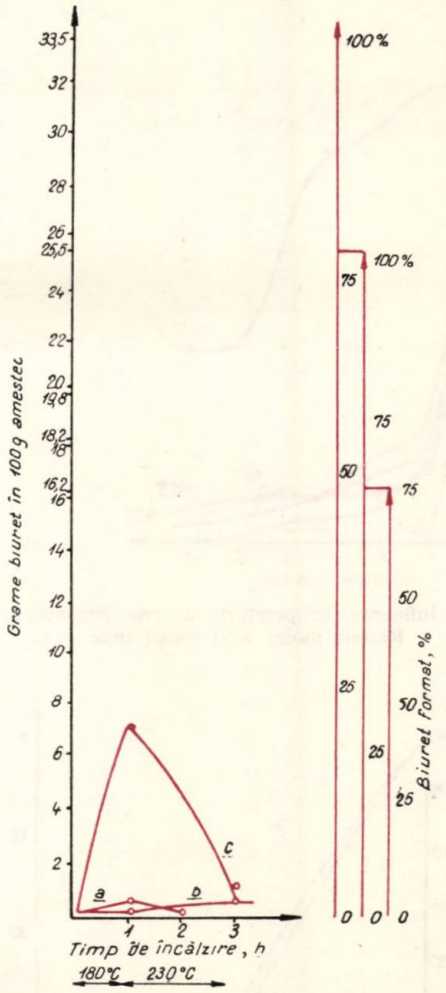


Fig. 10. Influenţa raportului molar asupra formării biuretului (încălzirea efectuată în trepte).

Varianta II: 180—230°C. Raport molar: *a* — 1:1; *b* — 1:2; *c* — 1:2.

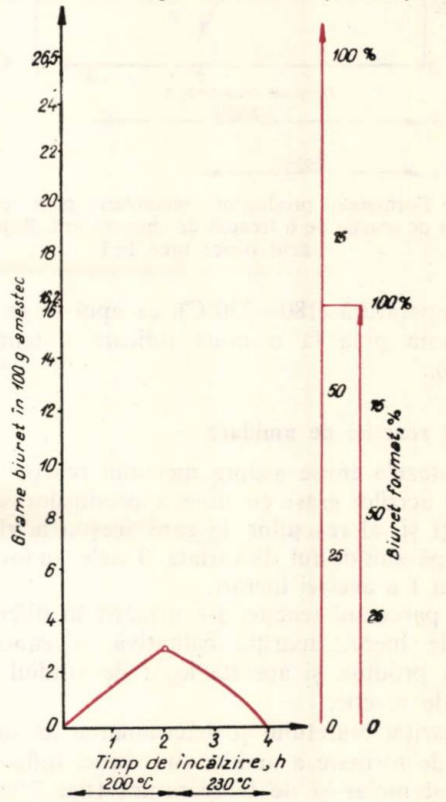


Fig. 11. Influenţa raportului molar asupra formării biuretului (încălzirea efectuată în trepte).

Varianta III: 200—230°C. Raport molar: *a* = 1:1; *b* = 1:2; la 230°C nu se regăseşte biuret.

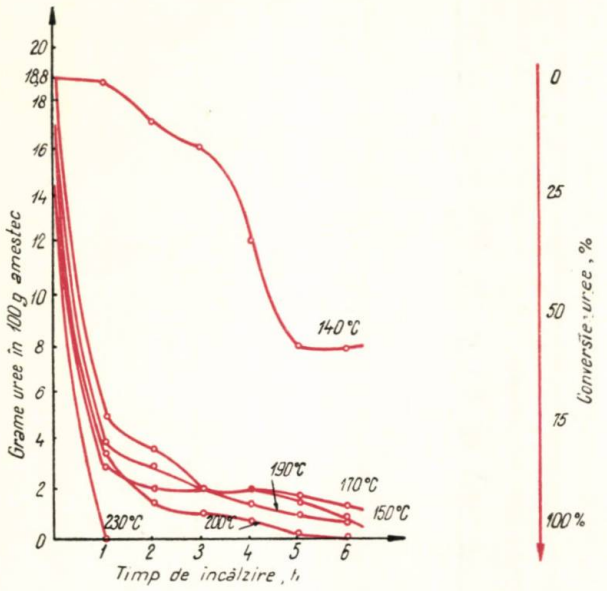


Fig. 12. Influenţa temperaturii asupra conversiei de uree. Raport molar acid oleic: uree 1:1.

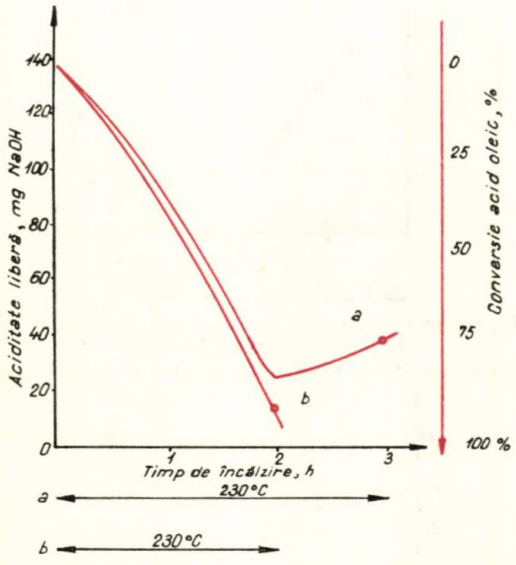


Fig. 13. Formarea produşilor secundari prin prelungirea timpului de reacţie pe o treaptă de temperatură. Raport molar acid oleic: uree 1:1.

de temperatură (180—230°C), ca apoi să se menţină constantă pînă la o nouă ridicare a temperaturii (fig. 6).

Mersul reacţiei de amidare

Ipotezele emise asupra mersului reacţiei de amidare a acizilor graşi cu uree, a produşilor secundari formaţi şi al reacţiilor la care aceştia la rîndul lor participă sînt destul de variate. Unele au fost expuse în nota I a acestei lucrări.

Pe parcursul reacţiei s-a urmărit în diferite condiţii de lucru, apariţia calitativă şi cantitativă a acestor produşi, şi aceasta legat de studiul parametrilor de reacţie.

Apariţia biuretului şi determinarea lui în diferite stadii de formare a amidei sînt direct influenţate de raportul molar şi de temperatură (fig. 7 şi 8).

În timp ce la un raport molar de 1:1 cantitatea de biuret formată nu depăşeşte 4 g, la un raport molar de 1:2, deci în condiţiile în care avem un exces de uree, biuretul atinge circa 7 g, deci practic proporţional cu cantitatea de uree din amestecul de reacţie.

În ambele cazuri se remarcă, pentru diferite temperaturi şi mai accentuat la raportul molar 1:2, puncte de maxim şi minim pentru biuret, ceea ce denotă că acesta este un component activ şi reactiv al reacţiei, mai cu seamă în domeniul temperaturilor mai joase (fig. 8 şi 15 *c*).

La raportul molar de 1:1, apariţia biuretului este progresivă cu timpul la temperaturi între 140 şi 200°C şi se stabileşte pe o proporţie constantă atunci cînd reacţia se apropie de echilibru (circa 5 ore) (fig. 7).

În figurile 9, 10, 11, 14 în 14 *a*, 15 şi 15 *a* este arătată influenţa raportului molar asupra formării biuretului (la o încălzire efectuată în trepte, în condiţiile de lucru ale celor trei variante), de unde apare clar că excesul de uree favorizează nu numai formarea acestuia, dar şi apariţia pe parcurs a o serie de

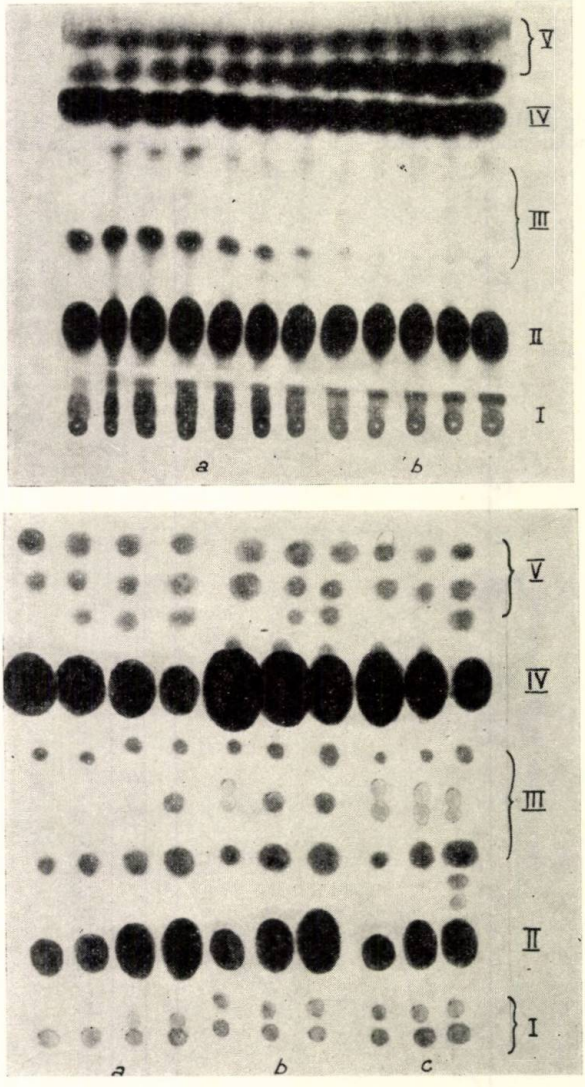


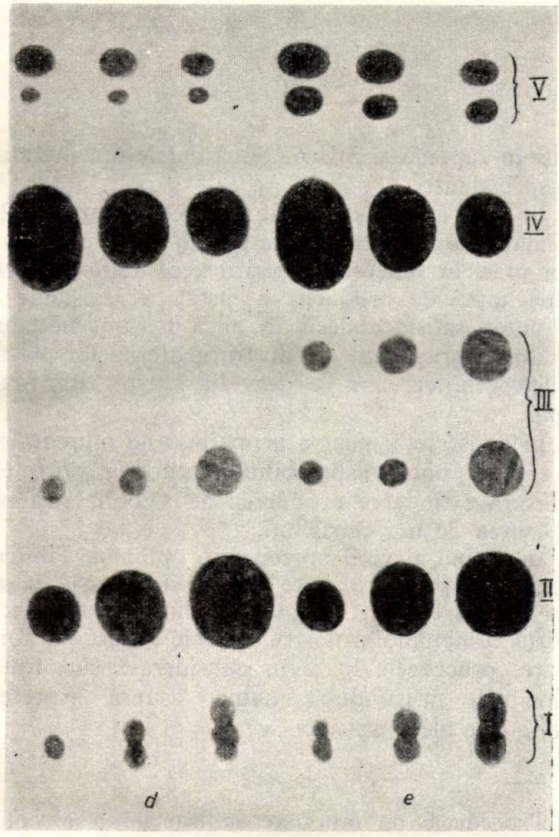
Fig. 14. Cromatogramele produşilor rezultaţi, funcţie de parametrii de reacţie:

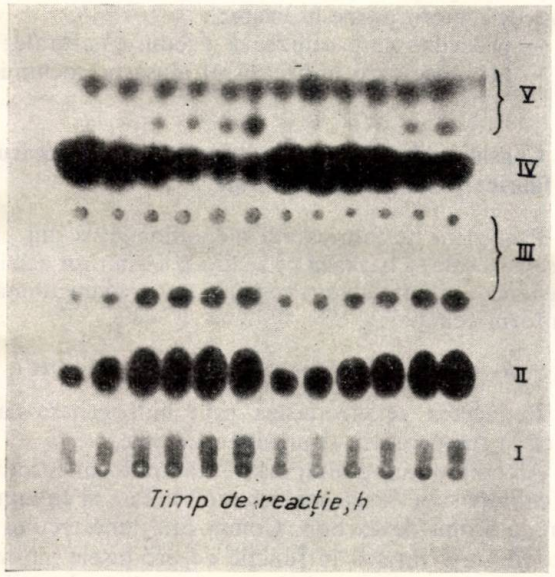
a — funcţie de raportul molar (*a* = 1:2 şi *b* = 1:1); *b* — funcţie de temperatura de reacţie (*a* — 150°C; *b* — 170°C; *c* — 190°C); *c* — funcţie de temperatura de reacţie (*d* — 230°C; *e* — 200°C) *d* — funcţie de timpul de reacţie.

reacţii secundare, unele reversibile, care pot fi explicate tocmai prin excesul de uree şi produşii de descompunere termică a acesteia aflaţi în reacţie.

Este de subliniat că la temperaturi care depăşesc 200°C, respectiv 230°C şi raportul molar de 1:1, biuretul ca produs secundar nu mai este decelabil (fig. 11 şi 15 *b*).

Influenţa temperaturii este clară şi atunci cînd se urmăreşte pe cromatogramă cantitatea de uree rămasă netransformată. Este evident că temperaturi ridicate permit o conversie mai ridicată a ureii, conversia fiind practic totală la 230°C în timp de o oră, la raport molar de 1:1 (fig. 12).





În figura 14 (*a*, *b*, *c*, *d*): *I*, *III*, *V* — zona produşilor secundari; *II* — zona de amidă; *IV* — zona acidului oleic.

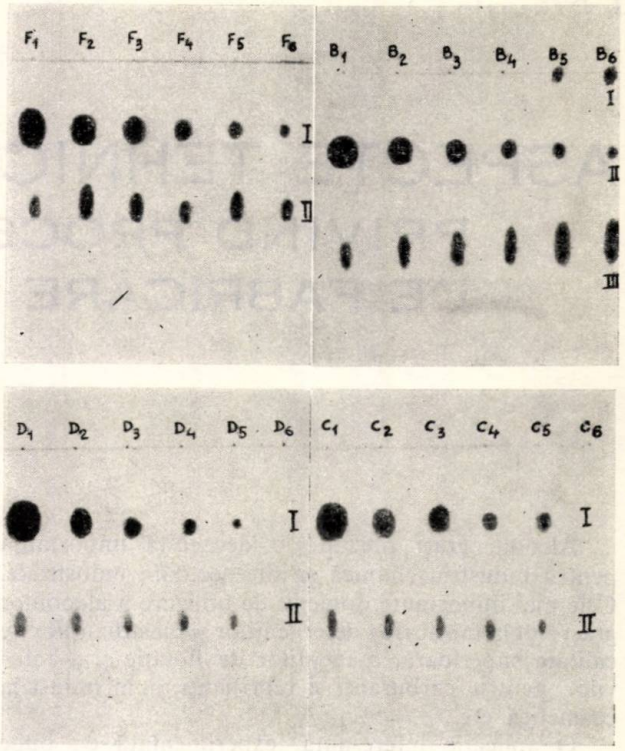


Fig. 15. Aspectul cromatografic al variaţiei ureii şi biuretului în timpul reacţiei de formare a oleoamidei:

a — influenţa raportului molar, acid oleic: uree = 1:1; *b* — influenţa raportului molar, acid oleic: uree = 1:2; *c* — influenţa temperaturii şi a timpului de reacţie, *t* = 230°C; *d* — reversibilitatea reacţiilor secundare, *t* sub 200°C. În figura 15 (*a*, *b*, *c*, *d*): *I* — zona de uree; *II* — zona biuretului.

Timpul de reacţie este dependent direct de regimul temperaturilor aplicate precum şi de nivelul atins de acestea. Efectuînd încălzirea în trepte şi la temperaturi mai ridicate, se realizează timpi maximi de 3—4 ore, faţă de 5—6 ore la temperaturi mai scăzute pentru aceleaşi conversii.

Efectuînd încălzirea în trepte, timpul de reacţie se scurtează faţă de încălzirea pe o singură treaptă, în special la temperaturi scăzute.

Prelungirea timpului pe o treaptă în scopul măririi conversiei atrage după sine favorizarea formării produşilor secundari (fig. 13 şi 15 *b*).

Prin analiză cromatografică s-a putut urmări şi apariţia altor produşi secundari, în afară de a biuretului, în cursul reacţiei.

În cromatogramele corespunzătoare (fig. 14—14 *d*) existenţa produşilor secundari este dată prin urmărirea influenţei raportului molar, a temperaturii şi a timpului de reacţie, unde se observă zonele corespunzătoare amidei, acidului oleic şi produşilor secundari, exclusiv biuretul.

În domeniul temperaturilor de 200—230°C se remarcă o proporţie mai mică a reacţiilor secundare la un timp convenabil (fig. 14 *b* şi 14 *c*); peste o anumită limită de timp reapar produşi secundari (fig. 13).

Bibliografie

1. Rahman, Aziz-Ur. În: Rev. Trav. Chim., 75, 1956, p. 164.
2. Bauer, P. În: Brev. fr. 1029054, 1953.
3. Cherbulioz, E. şi Landolt, Fr. În: Helv. Chim. Acta, 29, 1946, p. 1438.
4. Kurzer, F. În: Chem. Reviews, 56, 1956, p. 95.
5. Kauffman, N. În: Fette, Seife, Anstrichmittel, 60, 1958, p. 362.
6. Swern, S. În: U.S. Pat. 2608562, 1952; C.A. 1953, 4900 *a*.
7. Potta, R. (Armour). În: U.S. Pat. 2546521, 1958; C.A. 1951, 7587 *c*.

I. Drăguşin

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE PRIVIND PROCEDEELE INDUSTRIALE DE FABRICARE A ALCOOLILOR GRAŞI*

Alcoolii graşi prezintă o deosebită importanţă pentru industria chimică şi alte sectoare industriale. Cele mai importante domenii de utilizare a alcoolilor graşi sînt la fabricarea detergenţilor şi plastifianţilor de calitate superioară, a agenţilor de flotaţie şi a aditivilor pentru carburanţi şi lubrifianţi şi în industria cosmetică etc.

O aplicaţie interesantă, experimentată cu bune rezultate în ultimul timp, o constituie utilizarea alcoolilor graşi pentru combaterea efectelor secetei. Prin această metodă s-a reuşit să se reducă evaporarea apei din sol în regiunile secetoase cu 30—50% şi să se frîneze transpiraţia plantelor, utilizînd cantităţi minimale de alcooli graşi [1—7].

Majoritatea detergenţilor de uz casnic şi industrial utilizaţi pînă nu de mult erau produse de tip alchilarilsulfonaţi de sodiu, în marea lor majoritate cu catenă foarte ramificată. Fabricarea acestor produse s-a dezvoltat în anii de după război pe o scară foarte mare, înlăturînd aproape complet săpunul în ţările industriale.

Aceşti detergenţi prezintă însă marele inconvenient că nu se descompun total în instalaţiile de epurare biologică a apelor [1, 8, 9]. Din această cauză, utilizarea acestor produse a fost interzisă în multe ţări în favoarea detergenţilor pe bază de alcooli graşi, care nu prezintă acest inconvenient.

Extinderea domeniilor de utilizare şi dezvoltarea rapidă a industriei de materiale plastice şi a detergenţilor au determinat creşterea vertiginoasă a producţiei de alcooli graşi. Totodată, pentru a satisface necesităţile mereu crescînde de alcooli graşi a fost necesară orientarea către procedee care pornesc de la materii prime petrochimice, abundente, uşor accesibile şi ieftine.

În literatura de specialitate nu se dau date sistematizate sau centralizate privind evoluţia producţiei de alcooli graşi. Apar însă frecvent ştiri privind punerea în funcţiune de noi instalaţii în diferite ţări sau despre noi procedee industriale, ceea ce arată elocvent că industria alcoolilor graşi este în continuă dezvoltare.

Pentru o mai clară orientare, în diagramele din figurile 1 şi 2 se redă dinamica producţiei de alcooli graşi în Japonia şi S.U.A. după datele din literatura de specialitate.

În ţara noastră a intrat în funcţiune în 1962 o instalaţie de mică capacitate pentru fabricarea alcoolilor graşi în vederea acoperirii necesităţilor interne. Capacitatea de producţie a instalaţiei existente nu va putea satisface decît în mică măsură necesarul de alcooli graşi pentru industria materialelor plastice şi detergenţilor, care se dezvoltă într-un ritm foarte rapid.

În consecinţă, pentru acoperirea nevoilor interne şi crearea unor disponibilităţi pentru export, este necesară extinderea producţiei de alcooli graşi prin realizarea de noi capacităţi.

În scopul alegerii procedeului optim de fabricare industrială pe scară mare a alcoolilor graşi, în ţara noastră s-a efectuat un studiu tehnico-economic, în cadrul combinatului nostru. În cele expuse în continuare, procedeele luate în considerare sînt tratate principial, insistîndu-se numai asupra aspectelor economice ale problemei.

★

Procedeele de fabricare industrială a alcoolilor graşi se împart în două mari categorii, în funcţie de baza de materii prime utilizate:

— procedee care utilizează produse naturale;
— procedee care utilizează produse petrochimice.

A. Consideraţii tehnico-economice asupra procedeului de fabricare din produse naturale

Procedeul de fabricare a alcoolilor graşi din produse naturale se bazează pe reducerea esterilor acizilor graşi, rezultaţi din uleiuri vegetale sau grăsimi animale, conform ecuaţiei:

$$R{-}COOR' + 2H_2 \longrightarrow R{-}CH_2OH + R'{-}OH$$

Reducerea se efectuează prin hidrogenare catalitică la temperatură şi presiune ridicate.

Alcoolii obţinuţi din grăsimi naturale sînt produse de calitate superioară, cu structură liniară şi cu număr par de atomi de carbon. Compoziţia amestecului de alcooli graşi variază în funcţie de produsele naturale utilizate ca materie primă, predominînd alcoolii cu

* Lucrarea a fost executată în cadrul Combinatului chimic—Borzeşti.

greutate moleculară mare ($C_{12}-C_{18}$), după cum reiese și din tabela 1. Acest fapt constituie o deficiență esențială a procedeului, deoarece procentul de alcooli grași cu greutate moleculară mică (C_8-C_{10}) necesari fabricării plastifianților este foarte redus.

Acest procedeu nu poate fi aplicat în țara noastră, deoarece grăsimile naturale de care dispunem (seu de vită, ulei de rapiță și de floarea soarelui) conțin exclusiv componenți superiori. Dacă se iau în considerare și scoaterea din circuitul alimentar a cantității importante de grăsimi și prețul de cost mai ridicat al materiei prime, orientarea către un procedeu pornind de la materii prime petrochimice este pe deplin justificată.

B. Considerații tehnico-economice asupra procedeelor de fabricare a alcoolilor grași din materii prime petrochimice

Din această categorie fac parte mai multe procedee:

1. Procedee care pornesc de la parafine ca materie primă de bază, care sînt:

— procedeul prin oxidarea directă a parafinei;

— procedeul de hidrogenare catalitică a esterilor acizilor grași sintetici, obținuți din parafine;

— procedeul de hidrogenare directă a acizilor grași sintetici.

2. Procedeul « oxo ».

3. Procedeul « alfol »

1. Considerații tehnico-economice asupra procedeelor de fabricare a alcoolilor grași sintetici din parafine

a) Procedeul de obținere a alcoolilor grași prin oxidarea directă a parafinelor, cunoscut sub denumirea procedeul Başkirov [1], se bazează pe oxidarea parafinelor cu aer, la 165—170°C, în prezență de acid boric. În acest mod, alcoolii rezultați prin oxidare sînt blocați sub formă de esteri borici, fapt care împiedică oxidarea pînă la acizi.

Acest procedeu este aplicat pe scară industrială în U.R.S.S. din anul 1959 și utilizează ca materie primă hidrocarburi parafinice cu structură normală obținute din petrol.

Un dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că are multe faze: oxidarea parafinelor, separarea acidului boric nereacționat, îndepărtarea parafinelor neoxidate prin distilare în vid, saponificarea esterilor borici, îndepărtarea unor impurități din produsul brut, rectificarea alcoolilor bruți și alte operații suplimentare.

În consecință, procedeul este destul de complex și necesită multă aparatură. Cu toate acestea investițiile sînt mici, deoarece operațiile decurg la presiune normală și deci aparatura nu este construită din materiale speciale și scumpe.

Marele dezavantaj al acestui procedeu constă în calitatea inferioară a produselor obținute. Acestea conțin un amestec complex de alcooli primari și secundari în proporție de 70%, restul de 30% fiind impurități: hidrocarburi, cetone, cetoalcooli și glicoli.

Procentul de alcooli secundari față de alcooli primari este extrem de mare, după cum reiese din tabela 2. Faptul că alcoolii secundari nu se sulfatează în condiții obișnuite duce în final la consumuri specifice foarte mari, respectiv la un preț de cost ridicat al detergenților fabricați din aceste produse.

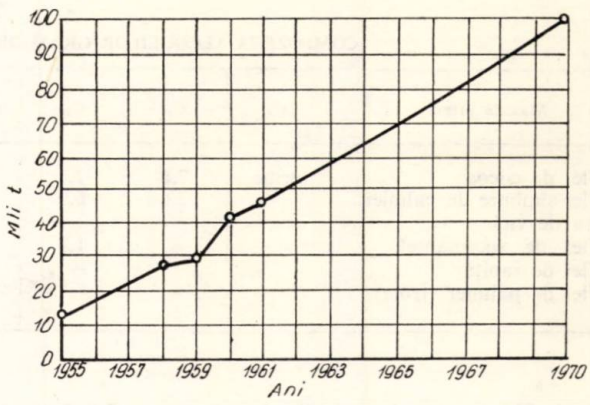


Fig. 1. Dinamica producției de alcooli grași în Japonia pe perioada 1955—1970
(Informationnîi Biuletin, nr. 24, 1962).

Acești alcooli pot fi utilizați însă în mod economic la prepararea agenților de flotație sau a aditivilor.

b) Procedeul de fabricare a alcoolilor grași prin hidrogenarea esterilor acizilor grași sintetici obținuți din parafine are la bază reducerea catalitică cu hidrogen a esterilor acizilor grași, la temperatura de 250—300°C și presiunea de 200—300 atm. Reducerea are loc ca în cazul procedeului care pornește de la grăsimi naturale, iar drept catalizatori se utilizează de obicei cromitul de cupru.

Materia primă de bază este constituită din parafine normale — solide sau lichide — din care se obțin prin oxidare acizi grași sintetici. Esterificarea acestora se face cu alcooli inferiori, de obicei cu alcool butilic.

c) Procedeul de fabricare a alcoolilor grași prin hidrogenarea catalitică directă a acizilor grași sintetici se deosebește de procedeul de reducere a esterilor, descris anterior, numai prin faptul că acizii grași

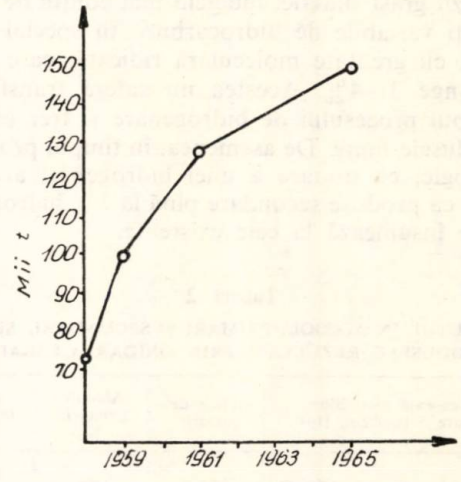


Fig. 2. Dinamica producției de alcooli grași pentru fabricarea plastifianților în S.U.A. pe perioada 1958—1965
(Informationnîi Biuletin, nr. 24, 1962).

Tabela 1

COMPOZIȚIA ALCOOLILOR GRAȘI OBȚINUȚI DIN DIFERITE PRODUSE NATURALE

Materia primă, %	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{22}	C_{24}
Ulei de cocos	urme	7,6	7,1	48,0	17,6	9,1	10,6	—	—	—
Ulei sîmbure de palmier	—	2,6	6,9	47,0	14,2	8,8	20,5	—	—	—
Seu de vită	—	—	—	—	4,5	30,6	64,8	0,1	—	—
Ulei de spermanțet	—	—	1,8	11,4	19,5	33,6	25,5	8,2	—	—
Ulei de rapiță	—	—	—	—	—	1,5	46,0	—	51,5	1,0
Ulei de palmier (fruct)	—	—	—	—	2,0	35,9	62,1	—	—	—

sînt hidrogenați direct, eliminîndu-se astfel faza de esterificare și cea de recuperare a alcoolului inferior.

Reacția de reducere decurge după ecuația:

$$R{-}COOH + 2H_2 \longrightarrow R{-}CH_2OH + H_2O$$

Apa, rezultată din reacție sub formă de vapori, este eliminată prin răcire și decantare în separatoare.

Procedeul a fost utilizat pe scară industrială pentru prima dată în țara noastră deoarece, pînă nu de mult timp, dificultățile de ordin tehnic provocate de apa de reacție nu au fost înlăturate. În prezent acest procedeu s-a extins în Anglia.

Prin ambele procedee care pornesc de la acizi grași sintetici se obțin alcooli primari liniari, cu număr par și impar de atomi de carbon. Spre deosebire de alcoolii obținuți din produse naturale, prin aceste procedee se obține o gamă largă de alcooli $C_5{-}C_{20}$. Prin fracționare, se separă alcoolii inferiori $C_5{-}C_{10}$, necesari fabricării plastifianților, de alcoolii superiori $C_{11}{-}C_{20}$ destinați detergenților.

Raportul dintre alcoolii grași inferiori și superiori poate fi variat după necesități, pornind de la parafine lichide, moi sau solide.

Obținerea de alcooli cu catenă normală este condiționată de calitatea materiei prime. Dacă se pornește de la materii prime care conțin izoparafine se va obține un amestec de alcooli normali cu izoalcooli. Un conținut ridicat de izoalcooli duce la obținerea de plastifianți de calitate mai slabă sau la detergenți greu biodegradabili.

Acizii grași sintetici indigeni mai conțin de obicei cantități variabile de hidrocarburi, în special hidrocarburi cu greutate moleculară ridicată, care uneori pot atinge 3—4%. Acestea nu suferă transformări în timpul procesului de hidrogenare și trec ca atare în produsele finite. De asemenea, în timpul procesului tehnologic, ca urmare a unei hidrogenări avansate, rezultă ca produse secundare pînă la 1% hidrocarburi care se însumează la cele existente.

Tabela 2

CONȚINUTUL ÎN ALCOOLI PRIMARI ȘI SECUNDARI, SEPARAȚI DIN PRODUSELE REZULTATE PRIN OXIDAREA PARAFINELOR

Proveniența alcoolilor (distilare 5 mm col. Hg)	Indice de oxidril	Alcooli primari, %	Alcooli secundari, %
Din fracțiunea sub 100°C	327,7	76	24
Din fracțiunea 100—150°C	267,3	52	48
Din fracțiunea 150—200°C	233,2	47	53

Din aceste cauze alcoolii superiori pot conține 4—5% hidrocarburi care, nefiind sulfatabile, măresc consumurile specifice de alcooli utilizați la fabricarea detergenților.

Pentru a se evita aceste situații, este necesar a se porni de la materii prime cu conținut cît mai mic de izoparafine sau chiar numai de la parafine normale, iar acizii grași sintetici să fie purificați în vederea eliminării totale a hidrocarburilor.

Din cele expuse rezultă că, din punct de vedere calitativ, alcoolii obținuți prin hidrogenarea esterilor sau acizilor grași sintetici sînt asemănători cu cei obținuți din produse naturale și deci net superiori celor obținuți prin oxidarea directă a parafinelor.

Procedeele care pornesc de la acizi grași necesită însă aparatură specială, confecționată din materiale rezistente la presiuni înalte, respectiv investiții mai mari.

În cazul procedeului bazat pe hidrogenarea directă a acizilor grași, acest dezavantaj este compensat de faptul că procesul decurge doar în cîteva faze și deci necesită aparatură puțină.

Procedeul bazat pe hidrogenarea esterilor acizilor grași necesită însă investiții mai mari datorită instalațiilor suplimentare necesare preparării și rafinării esterilor și recuperării alcoolului butilic necesar esterificării.

După datele din literatura de specialitate, în cazul acestui procedeu 30% din cheltuielile de producție se datoresc tocmai acestor procese suplimentare.

Din motivele expuse rezultă că prețul de cost al alcoolilor obținuți prin hidrogenarea directă a acizilor este cu mult mai scăzut decît al celor obținuți prin hidrogenarea esterilor acizilor grași.

O deosebită importanță prezintă faptul că pînă în prezent fabricarea acizilor grași sintetici, respectiv a alcoolilor grași, se realizează în întregime pe bază de parafine solide.

Cu toate acestea investițiile pentru separarea și purificarea parafinelor lichide sînt cu mult mai reduse [1]. De aceea este indicat ca, în vederea reducerii prețului de cost, să se pornească de la parafine lichide sau moi.

În tabela 3 se redau date privind consumurile specifice pentru cele trei procedee. Toate aceste date justifică cele expuse anterior.

Pentru o mai justă apreciere comparativă a celor trei procedee s-a făcut și o scurtă analiză a indicilor tehnico-economici privind fabricarea detergenților din alcooli grași superiori.

Sulfatarea alcoolilor se face cu acid sulfuric 100% la temperatura de 10—15°C. În aceste condiții alcoolii primari se sulfatează în proporție de 98,4%, în timp ce alcoolii secundari și compușii carbonilici practic nu reacționează.

Din datele tabelei 4, privind consumurile specifice la fabricarea detergenților pe bază de alcooli grași, rezultă că fabricarea detergenților din alcooli obținuți prin oxidarea parafinelor nu este avantajoasă, caracterizîndu-se prin consumuri specifice mari, datorită conținutului ridicat de alcooli grași secundari, nesulfatabili.

Fabricarea detergenților din alcooli primari obținuți din acizi grași este avantajoasă, caracterizîndu-se prin consumuri specifice mult mai mici.

În tabela 5 se prezintă comparativ indicii tehnico-economici pentru fabricarea alcoolilor și a detergenților luîndu-se ca bază de comparație procedeul prin oxidare directă. Din datele tabelei se trage concluzia că, așa cum s-a arătat, cel mai economic procedeu este cel bazat pe hidrogenarea directă a acizilor grași, în special dacă se pornește de la parafine lichide.

2. Considerații tehnico-economice asupra procedeului « oxo »

Acest procedeu se bazează pe obținerea de aldehide din olefine prin oxosinteză și reducerea acestora la alcooli, prin hidrogenare. Reacția de carbonilare a olefinelor are loc la 100—250 atm și 150—200°C.

Produsul final este un amestec de normali și izoalcooli, care în ambele cazuri sînt alcooli primari.

Reacțiile au loc după schema:

$$R-CH=CH_2+CO+H_2 \rightarrow \begin{cases} R-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{+H_2} R-CH_2-CH_2-CH_2OH \\ R-CH(CH_3)-CHO \xrightarrow{+H_2} R-CH(CH_3)-CH_2OH \end{cases}$$

Procedeul folosește ca materie primă olefine de orice proveniență: fracțiuni olefinice din benzinele de cracare, dimeri și trimeri ai propenei, α-olefine obținute prin cracarea parafinelor etc.

Randamentul în alcooli scade cu creșterea greutății moleculare a olefinelor utilizată, și anume de la 70% pentru olefine C_6 la 30% pentru olefine C_{15} [1, 10, 11]. Deci se obțin cu randamente bune numai alcooli cu greutate moleculară mică, destinați fabricării plastifianților.

Pentru obținerea de alcooli cu greutate moleculară mai mare s-a experimentat o variantă a metodei de oxosinteză cunoscută sub denumirea de « procedeul Aldox ».

Această variantă utilizează catalizator de cobalt, cu adaos de acetilacetonat de zinc, care produce dimerizarea aldehidei pe măsură ce aceasta rezultă din

Tabela 3

CONSUMURILE SPECIFICE PENTRU FABRICAREA ALCOOLILOR GRAȘI C_{10}—C_{18} PENTRU PROCEDEELE DE FABRICARE A ALCOOLILOR GRAȘI PRIN CELE TREI PROCEDEE PORNIND DE LA PARAFINĂ (PENTRU 1 t ALCOOLI GRAȘI)

	Oxidarea parafinelor lichide	Hidrogenarea esterilor acizilor grași	Hidrogenarea acizilor grași
Materii prime și materiale:			
— parafine lichide, t	1,85	—	—
— acid boric, t	0,035	—	—
— hidroxid de sodiu 92%, t.	0,115	0,0084	—
— acizi grași, t	—	1,09	1,086
— hidrogen tehnic, Nm^3	—	545	387
Cheltuieli energetice:			
— energie electrică, kWh	1,215	787	347
— abur, kcal	9,9	2,9	0,5

Tabela 4

CONSUMURILE SPECIFICE PENTRU FABRICAREA ALCHILSULFAȚILOR DE SODIU DIN ALCOOLI OBȚINUȚI PRIN DIFERITE METODE (PENTRU 1 t ALCHILSULFAT DE SODIU)

	Oxidarea parafinelor lichide	Hidrogenarea esterilor butilici și a acizilor grași	Hidrogenarea acizilor grași
Materia primă și materiale, t:			
— alcooli superiori, fracțiunea C_{10}—C_{16}	1,43	0,833	0,885
— acid sulfuric 98%	1,28	0,8	0,8
— hidroxid de sodiu 92%	0,98	0,5	0,5
— alcool etilic	0,175	—	—
Cheltuieli energetice:			
— energie electrică, kWh	76	32	34
— produse secundare, compuși care nu au reacționat, kg	686	—	—

Tabela 5

INDICII TEHNICO-ECONOMICI AI PROCEDEELOR DE FABRICARE A ALCOOLILOR GRAȘI ȘI A ALCHILSULFAȚILOR, %

	Oxidarea parafinelor	Hidrogenarea esterilor acizilor grași	Hidrogenarea acizilor grași
Prețul de cost pe tona de alcooli:			
— din parafine lichide	100	144	114
— din parafine solide	—	210	176
Investiții specifice pe tona de alcooli:			
— din parafine lichide	100	181	139
— din parafine solide	—	212	170
Prețul de cost pe tona de alchilsulfați de sodiu:			
— din parafine lichide	100	67	58
— din parafine solide	—	91	82
Investiții specifice pe tona de alchilsulfați de sodiu:			
— din parafine lichide	100	145	111
— din parafine solide	—	167	131

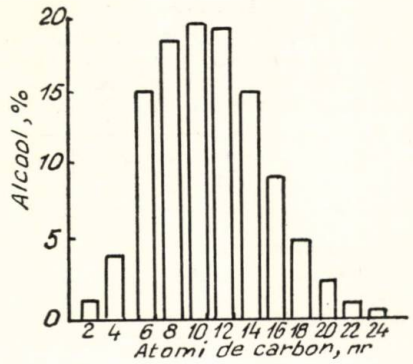


Fig. 3. Compoziția medie a amestecurilor de alcooli obținuți prin procedeul « Alfol »
(L'Industrie Chimique, 1962, p. 46–58).

reacție. Astfel, dacă se pornește de la propenă, reacțiile decurg după schema [1, 10, 12]:

$$C_5H_{11}CH=CH_2+CO+H_2 \xrightarrow{oxo} \rightarrow C_5H_{11}CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow[dimerizare]{+H_2} \rightarrow C_5H_{11}CH_2-CH_2-CH_2-C_5H_{10}-CH_2CH_2-CHO \xrightarrow{+H_2} \rightarrow C_5H_{11}CH_2CH_2CH_2C_5H_{10}CH_2CH_2-CH_2OH$$

Dimerizarea are loc numai parțial, obținîndu-se astfel dintr-o olefină cu n atomi de carbon un amestec de alcooli cu $n+1$ și $2n+2$ atomi de carbon. Totodată se formează și mici cantități de dialdehide care prin hidrogenare trec în glicoli.

Pentru exemplificare se dă mai jos compoziția amestecului de alcooli rezultați din heptenă:

– hidrocarbură netransformată	10,1%;
– alcooli C_8	42,0%;
– intermediari	4,4%;
– alcooli C_{16}	30,6%;
– glicoli	3,6%;
– produse grele	9,3%.

Tabela 6

PREȚUL DE COST ȘI INVESTIȚIILE SPECIFICE PENTRU OXOALCOOLI FABRICAȚI DIN DIFERITE MATERII PRIME ÎN COMPARAȚIE CU PROCEDEUL PRIN HIDROGENARE DIRECTĂ A ACIZILOR GRAȘI (ÎN UNITĂȚI CONVENȚIONALE)

Procedeul și materia primă	Alcooli obținuți	Prețul de cost pe tona de alcooli	Investiții specifice
Hidrogenarea directă a acizilor grași din parafine lichide	C_7-C_9	100	100
Carbonilarea benzinei de cracare termică:	C_7-C_9	72	83
Dimeri și trimeri C_3 și C_4 din gaze de sondă	izooctanol	156	95
Dimeri și trimeri C_3 și C_4 din gaze de rafinărie:	izooctanol	118	102
– olefine	alfanol (C_7-C_9)	74	93
– diizobutilenă	nonanol	190	–

Produsele secundare care rezultă din reacție, precum și conținutul ridicat de izoalcooli diminuează esențial calitatea oxoalcoolilor.

În tabela 6 se prezintă prețul de cost și investițiile specifice ale oxoalcoolilor proveniți din diferite materii prime. Din analiza datelor, în comparație cu procedeul bazat pe hidrogenarea directă a acizilor grași, rezultă economicitatea procedeului oxo pornind de la fracțiuni olefinice din benzinele de cracare sau olefine din gaze de rafinărie.

Produsele obținute reprezintă însă numai o fracțiune restrînsă de alcooli grași (C_7-C_9) proprie fabricării plastifianților.

3. *Considerații tehnico-economice asupra procedeului « Alfol »*

Procedeul constă în tratarea trietilaluminiului cu etilenă, după reacția Ziegler [1, 10, 12, 13]. Se formează amestecuri de trialchilaluminiu cu greutăți moleculare foarte variate, care, prin oxidare cu aer și hidroliză, duc la formarea unei game largi de alcooli primari cu structură liniară și număr par de atomi de carbon asemănători cu cei obținuți din produse naturale.

Procedeul decurge în patru etape:

a) Prepararea trietilaluminiului:

$$2\,Al + 3H_2 + 6CH_2 = CH_2 \rightarrow 2\,Al(CH_2-CH_3)_3$$

b) Obținerea amestecurilor de trialchilaluminiu: (reacția de creștere a catenei):

$$Al(CH_2-CH_3)_3 + nC_2H_4 \rightarrow Al\,[CH_2-(CH_2)_n\,CH_3]_3$$

c) Oxidarea la alcoxizi:

$$Al[CH_2(CH_2)_nCH_3]_3 + 1^1/_2O_2 \rightarrow Al[OCH_2(CH_2)_nCH_3]_3$$

d) Hidroliza alcoxizilor la alcooli:

$$Al[OCH_2(CH_2)_nCH_3]_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3CH_3(CH_2)_nCH_2OH.$$

Reacția are loc la 160–170°C și 90 atm.

Greutatea moleculară medie a alcoolilor se poate regla variind condițiile de polimerizare, obținîndu-se atît produse cu greutate moleculară mică necesare fabricării plastifianților, cît și cu greutate moleculară ridicată, pentru detergenți. În figura 3 se reprezintă grafic un exemplu privind compoziția amestecului de alfoli.

Acest procedeu este foarte toxic și piroforic, din care cauză trebuie luate măsuri cu totul speciale de siguranță și protecția muncii, fapt care implică investiții și cheltuieli de producție suplimentare. Din proces rezultă ca produs secundar o mare cantitate de alumină de foarte mare puritate.

Aceasta poate găsi cea mai bună utilizare la fabricarea catalizatorilor pe bază de oxid de aluminiu de înaltă puritate, solicitați din ce în ce mai mult pe piața internă [14].

În literatura de specialitate pînă în prezent nu există date precise asupra eficacității economice a acestui procedeu, datorită faptului că procedeul este nou și a fost aplicat industrial abia în anul 1962. Totuși, după unele informații, se pare că alfolii C_6-C_{10}, destinați fabricării plastifianților, se vînd la

același preț ca oxoalcoolii, iar alfolii superiori pentru detergenți, la un preț de același ordin cu al dodecilbenzenului.

Concluzii și propuneri

În urma considerațiilor tehnico-economice expuse în cadrul prezentei lucrări se desprinde concluzia că, în etapa actuală, procedeul optim de fabricare a alcoolilor grași pentru țara noastră este cel bazat pe hidrogenarea directă a acizilor grași sintetici. Acest procedeu furnizează o gamă largă de alcooli, similari celor obținuți din produse naturale, destinați fabricării detergenților și plastifianților de calitate superioară.

În vederea obținerii de produse de calitate este necesar a se lua măsuri de eliminare a izoparafinelor din materia primă și a se ameliora procesul de fabricare a acizilor grași, astfel încît aceștia să nu conțină produse nesulfatabile.

Pentru obținerea unei eficiențe maxime este indicată extinderea procedeului prin construirea unei instalații de mare capacitate, care să prelucreze parafine lichide sau moi. În acest mod se vor putea obține alcooli cu un preț de cost cu 35—40% mai redus decît în cazul utilizării parafinelor solide, utilizate în prezent. Totodată se va schimba și raportul dintre sortimentele de alcooli grași în favoarea alcoolilor inferiori necesari plastifianților, care rezultă în proporție foarte mică în cazul utilizării parafinelor solide.

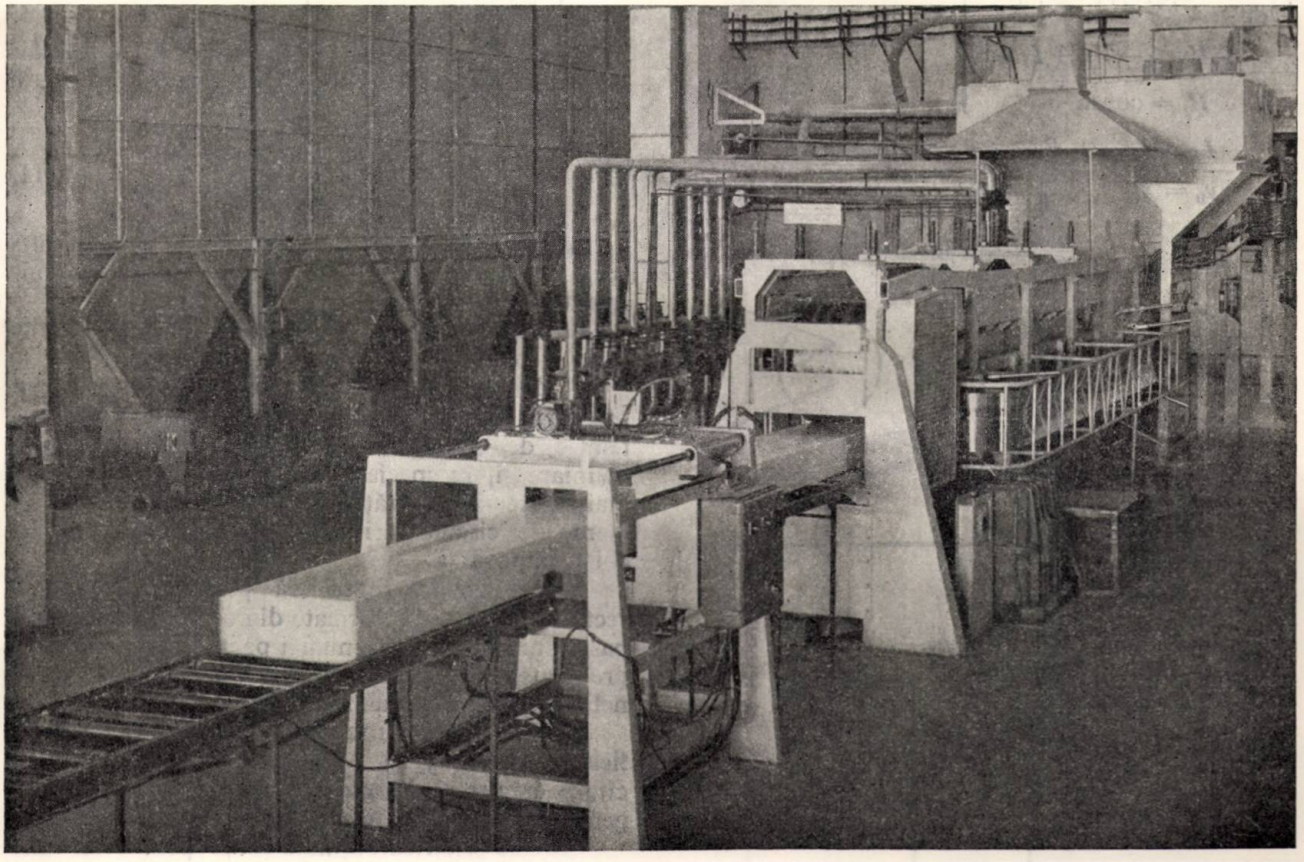
Prin utilizarea parafinelor lichide sau moi se va reduce considerabil procentul de reziduuri la fabricarea alcoolilor grași, (componenți > C_{18}).

Pentru o mai bună cooperare și coordonare a procesului de producție și pentru reducerea cheltuielilor de transport este necesar ca instalațiile de purificare a parafinelor, fabricarea acizilor, alcoolilor, detergenților și plastifianților să fie centralizate. Amplasarea teritorială va depinde de sursa de hidrogen.

Pentru o viitoare extindere va fi necesar să se obțină date suplimentare privind procedeul alfol și posibilitățile de aplicare în țara noastră, în strînsă legătură cu prepararea catalizatorilor pe bază de oxid de aluminiu de înaltă puritate.

Bibliografie

1. * * * În: Noutăți tehnice și economice în petrol și chimie, nr. 5, 1963, p. 7—21.
2. * * * În: Chem. Eng. News, 1955, p. 1 208.
3. Rosano, L., Victor, K. și LaMer, N. În: J. Phys. Chem., 1956, p. 346—353.
4. Meinke, W. În: Water Works Eng., **115**, 1962, p. 274—276.
5. Meinke, W. În: Water Works Eng., **115**, 1962, p. 3 001—3 011.
6. Lalit, H., Udani, F. și Kenneth, G. În: Chem. Eng. J., **5**, 1959, p. 510—513.
7. Robert, J. În: J. Phys. Chem., 1955, p. 200—208.
8. * * * În: Chimica e l'Industria, **45**, nr. 5, mai 1963, p. 586.
9. * * * În: Buletin Documentar, Combinatul chimic — Borzești, nr. 6, iun. 1963, p. 121—124.
10. Mayor, Y. În: Ind. Chim., nr. 2, febr. 1963.
11. * * * În: Him. promîșlenost., nr. 4, apr. 1962, p. 8—10.
12. * * * În: Noutăți în petrol și chimie, 1—8 iunie 1962.
13. Lobo, P. În: Chem. Eng. News., nr. 5, 1962, p. 85—88.
14. Moldovan, I., Săndulescu, D., Ionescu, A. și Radovici, C. În: Rev. Chim. **15**, 1964, p. 655.



Un aspect de la instalația de fabricare a polistirenului din cadrul Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

I. Dorobanţu

FOLOSIREA MODELĂRII ELECTRONICE PENTRU STUDIEREA PROPRIETĂŢILOR STATICE ŞI DINAMICE ALE PROCESULUI DE RECTIFICARE

Cunoaşterea caracteristicilor statice şi dinamice ale proceselor chimice are o mare importanţă pentru elaborarea sistemelor de reglare automată.

Pentru studierea proprietăţilor obiectelor tehnologice supuse reglării automate o atenţie deosebită se acordă determinării caracteristicilor lor pe cale analitică. Greutăţile legate de determinarea analitică a caracteristicilor dinamice ale proceselor chimice cresc o dată cu mărirea numărului de ecuaţii ce descriu procesul şi cu prezenţa în sistem a elementelor cu caracteristici neliniare.

Un astfel de exemplu poate constitui procesul de rectificare (fig. 1), al cărui model matematic se poate scrie astfel [1, 2, 3]:

$$\left.\begin{aligned} H_i \frac{dx_i}{dt} &= L_{i+1}x_{i+1} - L_i x_i + \\ &+ Vy_{i-1} - Vy_i + F_i x_{F_i} \end{aligned}\right\} \quad i = 0, 1, \ldots, n+1 \tag{1}$$

$$H_i = \text{const.} \tag{2}$$

$$L_i = L_{i+1} + F_i \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{3}$$

$$y_0 = x_0 \tag{4}$$

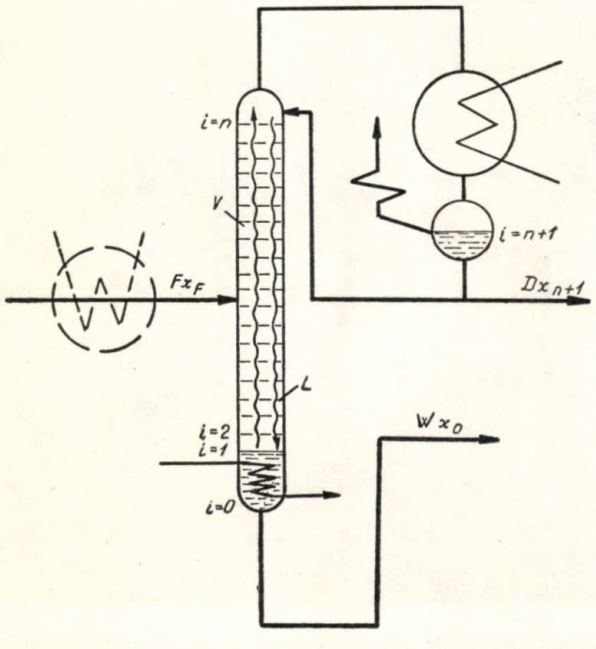


Fig. 1. Schema coloanei de rectificare cu talere.

$$\left.\begin{aligned} y_i &= y_{i-1} \exp\left(-\frac{Kv_i}{V}\right) + \\ &+ y_i^* \left[1 - \exp\left(-\frac{Kv_i}{V}\right)\right] \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$$K_{v_i} = S \frac{1}{\dfrac{1}{\beta_{v_i}} + m_i \dfrac{1}{\beta_{l_i}}} \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} \beta_{v_i} &= \beta_v (y_i, x_i, V, L_i) \\ \beta_{l_i} &= \beta_l (y_i, x_i, V, L_i) \\ y_i^* &= y^* (x_i) \\ m_i &= \left(\frac{\partial y^*}{\partial x}\right)_{x=x_i} \end{aligned}\right\} \quad i = 1, 2, \ldots, n$$

$$\beta_{v_i} = \beta_v (y_i, x_i, V, L_i) \tag{7}$$

$$\beta_{l_i} = \beta_l (y_i, x_i, V, L_i) \tag{8}$$

$$y_i^* = y^* (x_i) \tag{9}$$

$$m_i = \left(\frac{\partial y^*}{\partial x}\right)_{x=x_i} \tag{10}$$

Mărimile x_i şi y_i $(i \div 0, 1, \ldots, n)$ constituie soluţiile sistemului de ecuaţii de mai sus şi pot fi exprimate astfel:

$$\left.\begin{aligned} x_i &= x_i (F, X_F, V, D) \\ y_i &= y_i (F, X_F, V, D) \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Pentru rezolvarea acestui sistem de ecuaţii diferenţiale neliniare nu sînt elaborate încă metode analitice.

În asemenea cazuri se folosesc cu succes diferite metode de modelat.

Modelarea cu ajutorul elementelor de circuit pasiv R, L, C prezintă multe avantaje pentru sistemele de ecuaţii liniare, însă pentru sistemele neliniare şi, în special, pentru sistemele ce conţin mai multe neliniarităţi, aplicarea modelării cu elemente de circuit pasiv devine foarte greoaie sau chiar imposibilă.

Aşa se explică faptul că pentru procesul de rectificare modelele formate din elemente de circuit pasive au fost folosite numai pentru studierea unor probleme simplificate, fără a lua în considerare neliniaritatea obiectului [4, 5].

În studiile asupra modelării procesului de rectificare Rijnsdorp şi Maarleveld [4] au elaborat cîteva contururi din circuite pasive, care conţin în general rezistenţe şi capacităţi.

Schema electrică obţinută astfel pentru un taler poate fi uşor întocmită şi pentru o coloană care ar avea un număr mare de talere.

În ultimii ani, pentru rezolvarea problemelor amintite şi-au găsit aplicare dispozitivele electronice de modelat.

În cele ce urmează se analizează coloana de rectificare, care are următoarele caracteristici:

- amestecul de rectificat: — metanol-apă
- presiunea de lucru: — atmosferică
- numărul de talere: — $n = 18$
- diametrul coloanei: — $d = 1{,}3$ m
- distanţa dintre talere — $z = 0{,}16$ m
- numărul talerului de alimentare: — $f = 9$

Modelarea* procesului de rectificare binară la calculatorul analogic permite rezolvarea următoarelor probleme:

— influenţa parametrilor constructivi şi de regim asupra proprietăţilor dinamice ale obiectului;

— calculul caracteristicilor statice şi dinamice ale obiectului;

— studiul obiectului sub acţiunea diferitelor perturbaţii sinusoidale;

— modelarea obiectului împreună cu regulatorul şi verificarea diferitelor variante de scheme de reglare;

— alegerea optimă a parametrilor sistemului de reglare automată pe baza criteriului de calitate a reglării adoptat;

— întocmirea schemei-bloc pentru conducerea procesului de rectificare cu ajutorul maşinilor de calcul.

În continuare se va analiza o parte din rezultatele obţinute la calculatorul analogic prin studierea modelului procesului de rectificare binară.

1. Repartiţia concentraţiei pe înălţimea coloanei

La o variaţie a parametrilor tehnologici ce produce perturbaţii în procesul de rectificare are loc o redistribuire a concentraţiei pe înălţimea coloanei. Pentru cazul concret cînd procesul tranzitoriu are loc sub acţiunea unei variaţii a parametrilor de regim în treaptă unitară, în figura 2 se reprezintă diferenţa dintre valorile concentraţiei pe înălţimea coloanei de rectificare după scurgerea procesului tranzitoriu şi valorile iniţiale.

Se observă că aceste deviaţii au un caracter aparte, ele prezentînd un maximum la talerul *13* şi *5*, aşanumitele « talere de control ».

Această particularitate a procesului are mare importanţă pentru determinarea locului de montare a traductoarelor din sistemele de reglare automată a coloanei de rectificare.

2. Aprecieri asupra neliniarităţii coloanei de rectificare

Ca urmare a modelării electronice a procesului de rectificare este foarte uşor de studiat modelul adoptat sub acţiunea diferitelor perturbaţii sinusoidale. Acest lucru este interesant şi pentru aprecierea gradului de neliniaritate al obiectului.

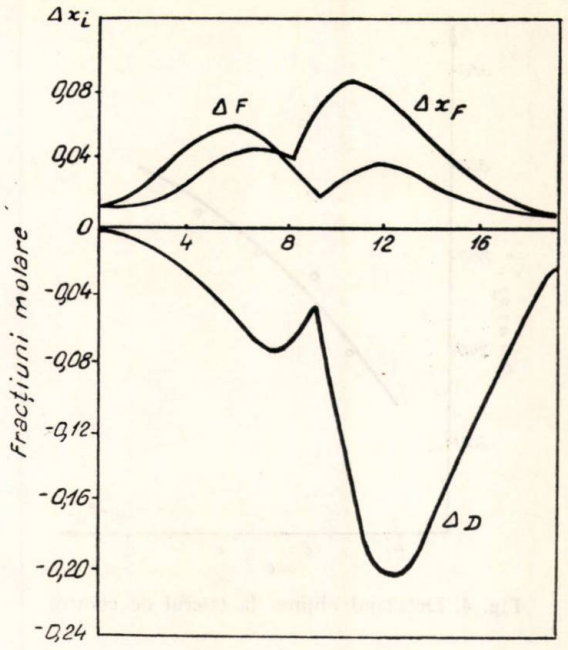


Fig. 2. Redistribuirea concentraţiei pe înălţimea coloanei.

În acest scop se aplică modelului obiectului de studiat, pe canalul x_F, o perturbaţie de forma:

$$x_F = A \sin \omega t. \tag{12}$$

Ca rezultat, pentru un obiect cu caracteristici neliniare se obţin la ieşire oscilaţii periodice cu frecvenţa ω, adică:

$$x_i = F(A \sin \omega t). \tag{13}$$

Un procedeu simplu de determinare a caracteristicilor de frecvenţă ale obiectului de studiat îl constituie înregistrarea în acelaşi timp a perturbaţiilor sinusoidale care se aplică obiectului la intrare şi a oscilaţiilor care se stabilesc în obiect după aplicarea perturbaţiilor sinusoidale.

Modelul procesului de rectificare s-a studiat la o amplitudine $A = 0{,}04$ (fracţii molare) şi la diferite frecvenţe.

În figura 3 este reprezentată grafic variaţia concentraţiei x la talerul de control ($i = 13$) sub acţiunea perturbaţiilor sinusoidale aferente concentraţiei ames-

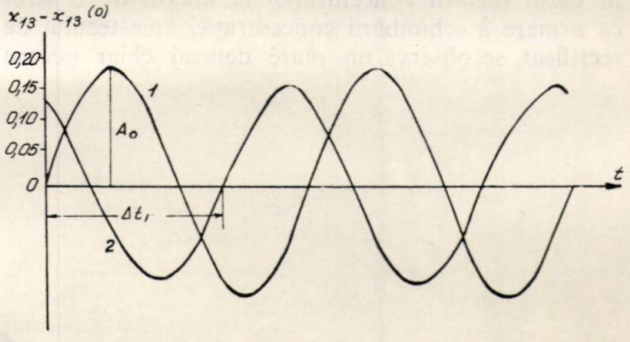


Fig. 3. Schimbarea concentraţiei la perturbaţii sinusoidale: $1 - x_F - x_F(0) = A_0 \sin \omega t$; $2 - x_{13} - x_{13}(0) = \Phi(A \sin \omega t)$; $T_1 = 1\,300\ s$; $t_1 = 235°$.

* Problemele specifice legate de modelarea la calculatorul analogic a sistemului de ecuaţii diferenţiale neliniare (ec. 1 ÷ 10) nu sînt tratate în prezentul articol.

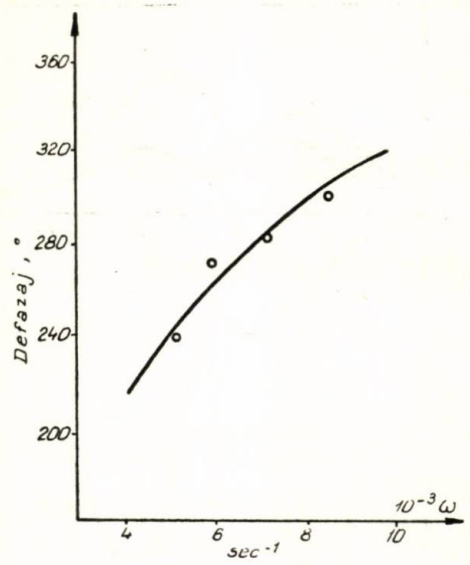


Fig. 4. Defazajul obținut la talerul de control.

teculuí de rectificat. Aspectul curbei oscilațiilor care se stabilesc în acest caz în coloana de rectificare poate să ne dea anumite indicații asupra neliniarității obiectului.

În cazul de față curba oscilațiilor forțate care se stabilesc (fig. 3) nu prezintă discontinuități, ceea ce înseamnă că sistemul dinamic al procesului de rectificare nu prezintă neliniarități esențiale și că cu ajutorul modelelor liniare se pot descrie trăsăturile cele mai caracteristice ale proceselor staționare și tranzitorii ce au loc în obiect. Aceasta ne va permite să studiem reglarea automată a procesului de rectificare ca pentru un obiect cu slabe caracteristici neliniare. Desigur, pentru coloana de rectificare gradul de neliniaritate depinde și de proprietățile fizico-chimice ale amestecului de rectificat.

3. Indicații privind elaborarea schemelor de reglare automată a coloanei de rectificare

În proiectarea schemei de reglare automată pot fi folosite anumite particularități ale obiectului ce se evidențiază prin studiul modelului procesului de rectificare la perturbații sinusoidale.

Analizînd defazajul la talerul de control ($i = 13$) pentru diferite frecvențe, se poate trage concluzia că în cazul reglării concentrației la talerul de control ca urmare a schimbării concentrației amestecului de rectificat, se observă un mare defazaj chiar pentru frecvențe joase (fig. 4). Aceasta explică slaba eficacitate a schemelor de reglare automată care se folosesc fără corecție, numai pe baza abaterii de la mărimea de reglat.

Rezultă deci că este mult mai indicat a se folosi pentru coloana de rectificare scheme de reglare care să acționeze nu numai la abaterea mărimii de reglat de la valoarea prescrisă, dar și la o schimbare a parametrilor tehnologici care influențează mărimea de reglare, fără a mai aștepta ca influența acestor parametri să se manifeste prin procesul tranzitoriu ce ia naștere în obiect.

În concluzie se poate spune că rezultatele obținute prin modelarea electronică privind comportarea obiectului în regim static și dinamic constituie în totalitate un material brut absolut necesar întocmirii algoritmului de conducere a procesului de rectificare. Mașina ce va conduce procesul tehnologic va trebui să prelucreze informațiile obținute de la obiect conform algoritmului stabilit, iar comenzile rezultate prin prelucrarea informațiilor vor fi transmise organelor de execuție, asigurînd prin aceasta cele mai avantajoase condiții de exploatare.

Notații folosite:

D — cantitatea de distilat, kg mol/h;
F — cantitatea amestecului de rectificat, kg mol/h;
H — cantitatea de soluție pe taler, kg mol;
L — cantitatea de soluție ce se scurge de pe taler, kg mol/h;
K_v — coeficientul transferului de masă ce se referă la suprafața efectivă a talerului, $\frac{\text{kg mol}}{\text{h}\,\frac{\text{kg mol}}{\text{kg mol}}}$
V — cantitatea de abur ce se degajă de pe taler, kg mol/h
W — produsul ce rezultă după distilare, kg mol/h;
t — timpul, h;
x — concentrația componentului ușor în fază lichidă, fracții molare;
y — concentrația componentului ușor în fază gazoasă, fracții molare;
i — notație generală pentru taler.

Bibliografie

1. Rose, A. și Williams, T. I. În: Ind Engng. Chem., **47**, nr. 12, dec. 1955, p. 2 284.
2. Krivsunov, V. N. și Anisimov, I. V. În: Him. promîșlennost, **59**, nr. 3, mart. 1963, p. 219.
3. Anisimov, I. V. și Dorobanțu, I. În: Him. promîșlennost, **53**, nr. 6, iun. 1964, p. 453.
4. Rijnsdorp, I. E. și Maarleveld, A. Instrumentation and computation in process development and plant design. London, 1959.
5. Rose, A., Johnson, C. L. și Williams, T. J. În: Ind. Engng. Chem., **48**, nr. 6, iun. 1956, p. 1 173.

Amalia Caţi, Gh. Petcu şi N. Vişinoiu

Unele aspecte ale creşterii productivităţii muncii în industria chimică.

Transformarea României într-o ţară socialistă înaintată, cu un nivel tot mai înalt de civilizaţie, este rezultatul activităţii creatoare a poporului nostru condus cu înţelepciune de către Partidul Comunist Român. Traducerea în viaţă a politicii partidului, pe linia industrializării socialiste, a creării şi dezvoltării bazei tehnico-materiale a socialismului, a determinat ritmuri înalte în creşterea producţiei şi a productivităţii muncii, constituind o chezăşie pentru succesele viitoare.

În documentele Congrsului al IX-lea al P.C.R. se subliniază că succesele obţinute pînă acum constituie o temelie puternică pentru mersul nostru înainte, pentru înfăptuirea de noi obiective importante, concretizate în planul cincinal de dezvoltare a economiei naţionale pe perioada 1966—1970 şi în planul de zece ani de dezvoltare a energeticii.

Industria chimică — ramură de bază a industriei grele — contribuie, prin dezvoltarea ei rapidă şi multilaterală, la transformările calitative ale economiei ţării noastre, la promovarea tehnicii noi, la ridicarea bunăstării populaţiei.

*

Productivitatea muncii, adică eficacitatea cu care este cheltuită munca omenească în procesul de producţie, constituie un indicator sintetic deosebit de important care caracterizează nivelul dezvoltării forţelor de producţie ale unei ţări, într-o orînduire dată.

Un rol important în creşterea productivităţii muncii sociale, în condiţiile progresului tehnic contemporan, îi revine industriei chimice. În epoca noastră, avîntul producţiei este de neconceput în afara dezvoltării ştiinţei moderne care pătrunde în toate domeniile de activitate umană, accelerînd ritmul de dezvoltare a societăţii sub toate aspectele. Obiectivele care urmează a fi realizate în perioada următoare, în vederea promovării în ritm înalt a tehnicii înaintate, fabricarea noilor materiale cu caracteristici tehnice şi calitative superioare de către chimie şi alte ramuri, pot fi înfăptuite în mod eficient prin dezvoltarea cercetărilor ştiinţifice, a întrepătrunderii ştiinţei cu producţia, contribuind efectiv la economisirea muncii sociale.

Este ştiut că, în condiţiile actuale de dezvoltare a producţiei materiale, industria chimică poate să reproducă — pe cale sintetică — nu numai o parte din materiile prime clasice, dar pune la dispoziţia altor ramuri produse noi, cu proprietăţi superioare, inexistente în natură. Folosind procese tehnologice înaintate, industria chimică are un rol de prim ordin în valorificarea complexă a materiilor prime şi a deşeurilor, în accelerarea proceselor de producţie, în dezvoltarea agriculturii, în lărgirea gamei şi a cantităţii bunurilor de consum, în ieftinirea costului produselor.

Pentru ţările industrializate, cu o puternică industrie chimică, un loc important îl ocupă petrochimia, prin aportul adus la valorificarea resurselor de ţiţei şi gaze. Calculele tehnico-economice evidenţiază marile avantaje în creşterea productivităţii muncii sociale, care se realizează prin dezvoltarea petrochimiei. Astfel, o cantitate de materii prime care poate fi pusă la dispoziţie pentru prelucrare, permite crearea unor unităţi de mare capacitate, înzestrate cu o tehnică avansată. Datorită fluxului tehnologic continuu se asigură indici înalţi de utilizare intensivă a instalaţiilor, iar pentru transportul şi depozitarea materiei prime se utilizează conducte şi rezervoare, evitînd cheltuielile pentru construcţia de mari depozite, material rulant etc.

Procedelee tehnologice noi utilizate în petrochimie, ca de altfel în întreaga industrie chimică, asigură economisirea de muncă socială, reflectată în micşorarea substanţială a cheltuielilor de producţie, cu procente care variază între 20 şi 63%, faţă de procedeele vechi.

Tendinţa actuală în acest domeniu este trecerea de la produsele obţinute pe bază de cărbune, lemn, materii prime agricole, la cele petrochimice — mult mai economice, care permit reducerea masivă a preţului de cost al produselor şi înlocuirea unor materii prime importante, care pot fi utilizate în alte scopuri.

Chimia modernă a creat necesitatea unor noi tipuri de utilaje şi instalaţii. Un factor care a contribuit la creşterea productivităţii muncii în această ramură a fost dezvoltarea producţiei de utilaj chimic în cadrul industriei constructoare de maşini. În acest scop, au fost reorganizate şi specializate uzine şi secţii de mare capacitate, ca: uzinele «Griviţa roşie», Uzinele mecanice de utilaj chimic — Bucureşti, Uzina de prototipuri şi reparaţii de utilaj chimic — Făgăraş, «Anticoroziv» — Bucureşti, secţii ale uzinelor «23 August», «Vulcan» — Bucureşti, «Progresul» — Brăila, «Independenţa» — Sibiu etc.

Unităţile menţionate pun la dispoziţia industriei chimice utilaje ca: recipiente sub presiune, coloane, schimbătoare de căldură, cazangerie grea, cuptoare rotative, maşini pentru producerea şi prelucrarea materialelor plastice, reactoare, utilaj chimic din materiale nemetalice, organe de închidere în execuţie anticorosivă, linii de acid sulfuric, utilaje pentru fabrici de celuloză şi hîrtie. O serie de utilaje şi instalaţii au fost importate din U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă, Anglia, R. F. Germană, Franţa etc. Semnificativ este faptul că între anii 1959—1964 producţia internă de utilaj tehnologic pentru industria chimică a crescut de 4,5 ori. În anul 1964 producţia de instalaţii şi utilaj chimic a atins cifra de 51 592 t, adică cu 17% mai mult faţă de 1963.

Progresul tehnic determină şi perfecţionarea organizării producţiei şi a muncii în industria chimică, ceea ce influenţează substanţial creşterea productivităţii muncii.

Caracteristică pentru dezvoltarea industriei chimice din România burghezo-moşierească era fărîmiţarea ei în întreprinderi mici, dotate cu utilaj de nivel tehnic scăzut. De exemplu, în 1938 numărul întreprinderilor chimice se ridica la 276, cu un capital mediu pe întreprindere de 16 723 lei şi cu un număr mediu de muncitori sub 60.

Tabela 1

Indicatorii	Anii:			
	1955	1959	1963	1964
Numărul întreprinderilor	67	54	62	64
Numărul muncitorilor (mediu scriptic)	25 468	32 219	54 908	61 331
Puterea instalată care deserveşte producţia (mii kW)	114	184	528	634
Puterea instalată la 100 muncitori (kW))	447	572	961	1 034
Consumul de energie electrică pe un muncitor (kWh)	12 282*	15 140	25 733	32 337

* Fără consumul propriu tehnologic al centralelor electrice.

Datele din: Dezvoltarea industriei României (culegere de date statistice) p. 18—19, 255 şi Anuarul Statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 134.

Tabela 2

Capacitatea de producție, t/an	Productivitatea muncii, muncitor/an, %		Preț de cost, %	
	amoniac	acid sulfuric	amoniac	acid sulfuric
50 000	100	100	100	100
100 000	220	283	63	62
200 000	585	803	59	55

Sursa: Dezvoltarea economică a României (1944—1964), p. 450.

Caracterul rudimentar al utilajului a fost o altă trăsătură a industriei chimice. Astfel, 30,9% din întreprinderi aveau o forță motrice instalată de sub 20 CP, 41,8% între 20 și 100 CP și numai 27,3% din totalul întreprinderilor chimice aveau o forță motrice instalată de peste 100 CP.

În procesul industrializării socialiste o atenție deosebită s-a acordat găsirii formelor corespunzătoare de organizare a producției. Astfel, a fost treptat înlăturată fărîmițarea producției prin concentrarea ei în întreprinderi mari. Aceasta s-a realizat în industria chimică prin comasarea întreprinderilor mici, prin orientarea investițiilor spre lărgirea întreprinderilor existente și, în special, prin construirea de noi întreprinderi mari, asigurîndu-se astfel un grad ridicat de concentrare a producției. Acest fapt se reflectă din datele prezentate în tabela 1.

După cum se observă, numărul întreprinderilor a scăzut în perioada 1955—1964, în timp ce numărul muncitorilor a crescut de 2,4 ori; puterea instalată a crescut de 5,5 ori, iar consumul de energie electrică pe un muncitor de 2,6 ori.

Creșterea concentrării producției s-a reflectat în modificarea ponderii întreprinderilor cu peste 500 de muncitori, în total întreprinderi ale industriei chimice de la 68% în 1955, la 78% în 1959 și la 85% în 1964.

În procesul concentrării producției s-a ținut seama de realizarea unor întreprinderi cu capacități de producție optime. Pe baza calculelor tehnico-economice publicate, s-a constatat, de exemplu, că pentru producerea amoniacului și a acidului sulfuric întreprinderile mari au eficacitate economică sporită, așa cum rezultă din tabela 2.

Se observă că cele trei categorii de întreprinderi dau rezultate economice cu totul diferite. Întreprinderea cu o capacitate de 100 000 t/an asigură o productivitate a muncii de 2,2 ori mai mare la amoniac și de 2,8 ori mai mare la acid sulfuric, față de întreprinderea cu capacitate de 50 000 t/an, în timp ce întreprinderea cu o capacitate de 200 000 t/an asigură o creștere a productivității muncii de 5,8 ori mai mare față de unitățile din prima categorie și de 2,6 ori față de cele din a doua categorie, la amoniac. Acest lucru se reflectă și la acid sulfuric, realizîndu-se o creștere a productivității muncii de opt ori față de capacitatea de producție de 50 000 t/an, respectiv de aproape trei ori față de întreprinderile cu o capacitate anuală de 100 000 t. După cum se observă, avantajele economice ale concentrării se oglindesc și în reducerea substanțială a prețului de cost.

Tabela 3

Întreprinderile comparate		Capacitatea de producție		Productivitatea muncii		Prețul de cost
		t/an	%	t/om/an	%	%
U.I.C.-Valea Călugărească		34 000	100	210	100	100
U.S.A.S Năvodari	— linia veche	45 000	132	529	252	80,9
	— linia nouă	100 000	294	1 370	650	57,8
Combinatul de îngrășăminte chimice — Turnu Măgurele	— instalația dată în funcțiune	200 000	588	2 700	1 280	56,0
	— instalația proiectată	300 000	882	2 800	1 330	54,7

Sursa: Viața Economică, nr. 30,964.

Noile linii de acid sulfuric create în ultimii ani în țara noastră, prin rezultatele deosebite obținute, evidențiază o dată mai mult superioritatea concentrării producției în industria chimică. Pentru comparație se iau rezultatele obținute în 1964 de: U.I.C. — Valea Călugărească, cele două linii de la U.S.A.S. — Năvodari și instalația de la C.I.C. — Turnu-Măgurele (la capacitate parțială și finală).

Productivitatea muncii a crescut mult mai rapid în condițiile unor capacități mari de producție. Astfel, la Turnu-Măgurele, în timp ce instalația parțială dată în funcțiune este de 5,8 ori mai mare decît cea de la Valea Călugărească, productivitatea muncii este de 12,8 ori mai mare. O dată cu punerea în funcțiune a instalației totale proiectate și productivitatea muncii va fi de 13,3 ori mai mare la o capacitate de producție de 8,8 ori mai mare. Concludentă este și situația de la U.S.A.S. — Năvodari, unde linia nouă de acid sulfuric — cu o capacitate de 2,2 ori mai mare decît linia veche — asigură și o productivitate a muncii superioară, de 2,5 ori față de cea veche.

În privința prețului de cost, avantajele sînt net în favoarea întreprinderilor cu capacități mari de producție, reușind să fie redus cu 42,2—45,3%, acolo unde producția este de peste 100 000 t/an, în comparație cu prețul de cost realizat la U.I.C. — Valea Călugărească.

Un alt aspect al perfecționării organizării producției în industria chimică îl prezintă cooperarea întreprinderilor.

Spre deosebire de alte ramuri industriale, unde profilarea și specializarea se fac pe produse, în industria chimică acestea se realizează pe subramuri: materiale plastice, îngrășăminte azotoase, cauciuc sintetic, medicamente de sinteză etc. Pentru valorificarea complexă a materiilor prime, întreprinderile chimice s-au grupat in combinate industriale, iar în cadrul lor se realizează specializarea pe produse, în diferite secții, fabrici sau instalații, asigurîndu-se folosirea eficientă a tehnicii superioare. De exemplu, în cadrul Combinatului chimic — Borzești s-a construit una dintre cele mai moderne fabrici din Europa pentru electroliza saramurii, cu o capacitate de 83 000 t clor și 95 000 t sodă caustică electrolitică, folosindu-se instalații bazate pe redresoare cu siliciu, purificarea saramurii în proces continuu, lichefierea clorului prin frig înaintat.

Greutatea specifică a producției chimice obținute în combinate a crescut de la 13,4% în 1959 la 20,2% în 1963. În această perioadă au fost construite și date în exploatare — total sau parțial — Combinatul chimic — Borzești, Combinatul petrochimic — Brazi, Combinatul chimic — Craiova etc. Un accent deosebit se pune pe o formă superioară de combinare, în care procesul de producție se desfășoară astfel încît sînt excluse deșeurile. Astfel, a fost proiectat, construit și intrat în funcțiune parțial, Combinatul chimic de la Turnu-Măgurele, care va folosi complex și integral materiile prime.

Combinarea producției chimice permite automatizarea și folosirea cu mare eficacitate a mașinilor și instalațiilor. De exemplu, noua instalație modernă de formol de la Combinatul chimic — Victoria este complet automatizată, asigurînd o productivitate a muncii de 76 de ori mai mare și un preț de cost cu 85% mai scăzut față de vechea instalație de formol de la Copșa Mică.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice, dotarea ei cu mașini, utilaje și instalații — la nivelul tehnic cel mai înaintat — au necesitat cadre bine pregătite, capabile să stăpînească tehnica nouă, să asigure construcția și exploatarea marilor combinate chimice. Alături de vechile cadre de muncitori, ingineri și tehnicieni s-au format noi cadre de lucrători, bine pregătiți, care rezolvă cu succes sarcinile complexe ce le revin.

Dinamica salariaților, și în cadrul acesteia a numărului de muncitori, este prezentată în tabela 4.

Se observă că în timp ce numărul salariaților a crescut în perioada 1950—1964 de 3,8 ori, cel al muncitorilor a crescut de 4,3 ori — în aceeași perioadă — ceea ce a determinat schimbarea ponderii muncitorilor în total salariați din industria chimică de la 73% în 1950, la 82% în 1964.

Această creștere a fost însoțită de o preocupare sistematică de ridicare a calificării prin învățămîntul profesional, tehnic și superior.

Din tabela 5 reiese că pregătirea cadrelor pentru această ramură a cunoscut un salt în anii șesenalului. Astfel, pregătirea muncitorilor în școli profesionale s-a extins la un număr de 5,6 ori mai mare în anul școlar 1964/1965 față de 1959/1960; numărul celor înscriși la școli tehnice de maiștri a crescut de 3,4 ori, iar în învățămîntul superior numărul studenților înscriși la facultățile de chimie industrială a crescut de 2,2 ori.

Ridicarea calificării cadrelor contribuie la sporirea productivității muncii, la folosirea eficientă a tehnicii noi cu care este înzestrată industria chimică.

Tabela 4
(în mii)

	Anii				
	1950	1955	1959	1963	1964
Numărul de salariați	21,2	38,0	46,7	74,4	82,9
Numărul de muncitori	15,6	30,0	37,5	61,0	68,0
Ponderea numărului de muncitori în total salariați, %	73	79	80	82	82

Calculat pe baza datelor din Anuarul Statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 186—189.

Tabela 5

	1959/1960	1963/1964	1964/1965
Elevi înscriși la învățământul profesional	1 937	10 585	10 962
Elevi înscriși la învățământul tehnic de maiștri	421	1 068	1 447
Studenți înscriși la facultatea de chimie industrială	1 653	3 385	3 715

Datele sînt din Anuarul Statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 471, 482, 487.

★

Măsurile luate în direcția înzestrării tehnice superioare a organizării producției și muncii, corespunzător noilor cerințe, dotarea acestei ramuri cu cadre tehnice de înaltă calificare au avut drept rezultat creșterea rapidă a productivității muncii. Dinamica productivității muncii în industria chimică, atît față de total industrie cît și în comparație cu celelalte ramuri de bază ale industriei grele, pentru perioada 1960—1964, este redată în tabela 6.

Datele prezentate în tabela 6 permit o serie de concluzii deosebit de semnificative. Astfel, în industria chimică, ritmul mediu anual de creștere a productivității muncii pe un salariat a fost superior tuturor ramurilor prezentate. Aceasta se datorește în special creșterii mai rapide din anii 1962, 1963, 1964, ca urmare a intrării în funcțiune a unor combinate noi, bazate pe tehnica înaintată.

Tabela 6
(1959 = 100)

	Anii					Ritmul mediu anual de creștere 1960—1964
	1960	1961	1962	1963	1964	
Total industrie	112	119	127	137	151	8,5
Chimie	105	118	133	152	170	11,2
Construcții de mașini și prelucrarea metalelor	114	127	137	147	166	10,6
Metalurgie feroasă	122	138	146	150	159	9,8
Energie electrică și termică	109	115	121	134	146	7,9

Sursa : Anuarul statistic al Republicii Socialiste România 1965, p. 198.

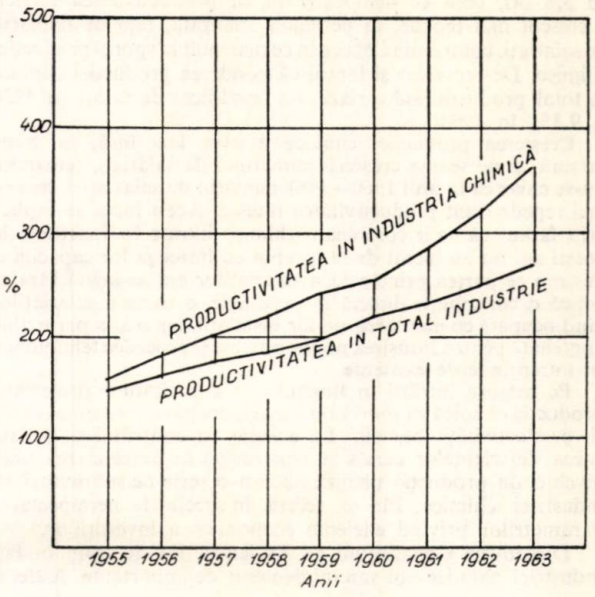


Fig. 1. Productivitatea muncii pe un muncitor în total industrie și în industrie chimică.

În perioada 1960—1964 industria chimică a realizat un ritm de 11,2%, față de 8,5% pe întreaga industrie și față de 10,6, 9,8 și 7,9% în construcția de mașini, metalurgie feroasă și energie electrică. Această situație ne permite să subliniem aportul industriei chimiee la creșterea productivității muncii sociale.

Luînd în considerație creșterea productivității muncii pe muncitor în industria chimică, față de total industrie, în perioada industrializării țării (1950 = 100) apare și mai evidentă contribuția acestei ramuri în creșterea productivității muncii (fig. 1).

Creșterea substanțială a productivității muncii în industria chimică este și rezultatul orientării investițiilor spre această ramură, în special în perioada planului de șase ani. Investițiile pentru chimie au crescut de la 91 mil. lei în 1950 la 1 234 mil. lei în 1959, ajungînd la 3 124 mil. lei în 1964. Acest lucru se reflectă și în ponderea investițiilor pentru această ramură în investițiile pentru total industrie, care s-a modificat de la 3,3% în 1950 la 15,1% în 1964. Fondurile de investiții au fost orientate spre realizarea unor obiective de înaltă tehnicitate și randament superior. Intrarea în funcțiune a capacităților de producție din ultimii ani a determinat creșterea producției chimice într-un ritm rapid. Dacă între anii 1951—1964 ritmul mediu anual de creștere a producției a fost de 22,3%, în perioada 1960—1964 acest ritm a fost și mai rapid, ajungînd la 25%.

Urmărind dinamica producției, a productivității muncii și a numărului de salariați în industria chimică între anii 1950—1964 rezultă datele prezentate în figura 2.

În timp ce producția a crescut de 17 ori, productivitatea muncii a crescut de aproape 4,5 ori, iar numărul de salariați

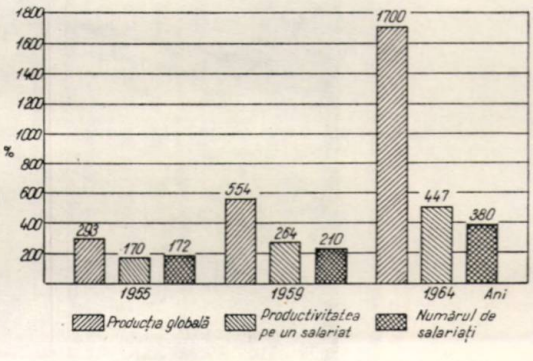


Fig. 2. Dinamica producției, productivității muncii pe un salariat și a numărului de salariați în industria chimică.

de 3,8 ori, ceea ce demonstrează că productivitatea muncii a crescut mai repede, în perioada analizată, față de numărul de salariați, contribuind din ce în ce mai mult la sporul producției chimice. De remarcat și faptul că ponderea producției chimice în total producție industrială s-a modificat de la 3,1 în 1950 la 9,3% în 1964.

Creșterea producției chimice a avut loc însă, în bună măsură, și pe seama creșterii numărului de salariați, remarcîndu-se chiar că în anii 1960—1961 numărul de salariați a crescut mai repede decît productivitatea muncii. Acest lucru se explică prin faptul că noile combinate chimice intrate în funcțiune în acești ani nu au lucrat de la început cu întreaga lor capacitate, în timp ce partea principală a salariaților era angajată fără să aducă o contribuție directă în producție, o parte a salariaților fiind ocupată cu montarea noilor instalații, iar o altă parte fiind angrenată pentru însușirea noilor procese și procedee tehnologice în întreprinderile existente.

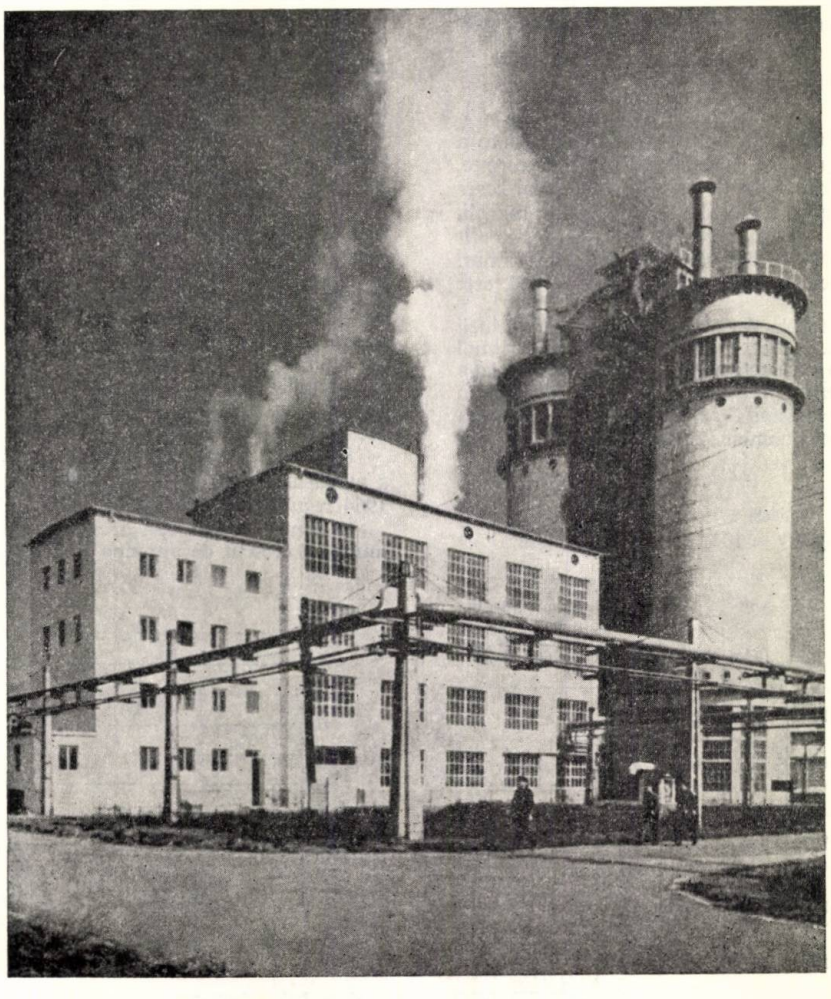
Pe măsura intrării în funcțiune a capacităților proiectate, producția chimică va spori în cea mai mare parte pe seama creșterii productivității muncii. La aceasta va contribui și înlăturarea deficiențelor care s-au concretizat în nerealizarea unor niveluri de producție planificate într-o serie de subramuri ale industriei chimice. Ele se referă în special la nerespectarea parametrilor privind eficiența economică a investițiilor.

Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. pun în fața industriei chimice noi sarcini deosebit de importante. Astfel se prevede o creștere a producției globale a industriei chimice de circa 2,3 ori în 1970, față de 1965, cu un ritm mediu anual de circa 18,5%. Aproape 40% din întreaga producție chimică a anului 1970 se va obține în întreprinderile ce vor fi construite în perioada cincinalului. Toate acestea vor duce la o sporire a rolului industriei chimice în valorificarea cît mai complexă a resurselor naturale ale țării, care va contribui astfel la perfecționarea forțelor de producție, la sporirea productivității muncii sociale și, prin aceasta, la ridicarea bunăstării poporului nostru.

Institutul politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej ».

Bibliografie

1. * * * Documentele Congresului al VIII-lea al P.C.R.
2. * * * Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. cu privire la dezvoltarea economiei naționale în perioada 1966—1970.
3. * * * Dezvoltarea economică a României 1944—1964. Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1964.
4. * * * Industria României 1944—1964. Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1964.
5. * * * Dezvoltarea industriei României (culegere de date statistice). Direcția Centrală de Statistică, 1964.
6. * * * Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1964.
7. * * * Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965.



Un aspect de la Combinatul chimic — Făgăraș.

L. Fey, I. Schwartz şi A. Beceanu

TITRAREA BIAMPEROMETRICĂ A UNOR INTERMEDIARI AI DEGRADĂRII ACIDULUI HIODEZOXICOLIC

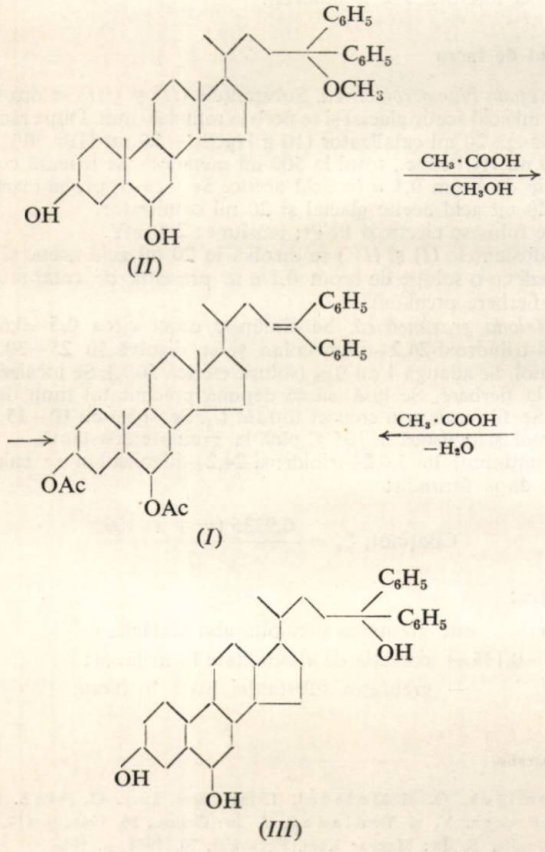
Dezvoltarea chimiei sterinelor şi introducerea lor în industria de medicamente au impus necesitatea găsirii unor metode noi de analiză pentru o serie de intermediari.

În lucrarea de faţă se prezintă analiza unor intermediari ai degradării catenei laterale a acidului hiodezoxicolic, după Meystre şi Miescher, degradare care are ca scop obţinerea 3,6-dihidroxipregnan-20-onei, substanţă importantă în sinteza progesteronei, acetatului de dezoxicorticosteronă, Reichstein « S », respectiv o serie de medicamente din clasa hormonilor corticosteroizi.

Substanţele studiate de autori au fost:

3,6-Diacetoxi-24,24-difenil-Δ^{23}-colen. (*I*)
3,6-Dihidroxi-24-metoxi-24,24-difenilcolan. (*II*)
3,6,24-Trihidroxi-24,24-difenilcolan. (*III*)
3,6,20-Triacetoxi-$\Delta^{17/20}$-pregnen. (*IV*)

Ştiind că substanţele (*II*) şi (*III*) prin fierbere cu acid acetic scindează o moleculă de apă, respectiv de metanol, trecînd în substanţa (*I*) conform reacţiei:



autorii şi-au propus să determine cantitativ dubla legătură Δ^{23} care s-a format, urmînd să se verifice dacă formarea dublei legături este cantitativă şi să se stabilească condiţiile optime pentru practica analitică.

Literatura de specialitate indică cîteva metode pentru determinarea dublelor legături din sterine. Astfel, O. Tomiček şi I. Doležal [1] descriu o metodă de titrare potenţiometrică cu soluţie de brom în acid acetic, cu adaos de acetat de sodiu, pentru unele substanţe nesaturate, printre care şi colesterina. V. Schwarz şi J. Trojanek [2] au modificat metoda prin adăugarea unui exces de soluţie de brom şi retitrarea excesului cu tiosulfat de sodiu (prin adăugare de KJ şi indicator amidon). Această metodă a fost folosită pentru determinarea dublelor legături din ciclurile sterinelor şi nu din catenele laterale, cum este în cazul substanţelor studiate de autorii acestei lucrări.

În cazul soluţiilor colorate, S. Görög [3] foloseşte indicaţia biamperometrică pentru unii intermediari avînd dubla legătură Δ^5.

Ocupîndu-ne mai întîi de substanţa (*I*) s-a urmărit determinarea cantitativă a dublei legături, prin titrare directă cu o soluţie de brom în acid acetic 0,1 *n* şi aprecierea vizuală a punctului de echivalenţă. Această metodă a dat erori mari, deoarece o determinare cît de cît exactă a punctului de echivalenţă a fost imposibilă. Prin adăugarea unui exces de brom şi retitrarea excesului cu tiosulfat de sodiu s-au obţinut rezultate care sînt cu atît mai mari cu cît excesul de brom adăugat este mai mare. Datorită acestui exces, reacţia de bromurare se desfăşoară mai departe, astfel încît rezultatele analitice sînt eronate.

Determinarea cantitativă nefiind posibilă nici pe această cale, s-a încercat titrarea bromometrică, cu indicarea punctului de echivalenţă prin metoda biamperometrică. Pentru adiţia bromului la dubla legătură s-a folosit un catalizator indicat de B. Braae [4].

Tabela 1 a

Substanţă cîntărită, g	Substanţă găsită, g	Rezultate, %	Media	Eroare faţă de medie
0,2400	0,2393	99,7		− 0,42
0,3267	0,3267	100,0		− 0,12
0,3443	0,3450	100,2	100,12	+ 0,08
0,4310	0,4336	100,6		+ 0,48
0,4885	0,4890	100,1		− 0,02

Tabela 1 b

Substanţă, nr.	Substanţă cîntărită, g	Rezultate, %
I	0,2351	75,2
	0,3733	75,8
II	0,2771	94,0
	0,3547	94,7
III	0,3654	91,5
	0,4017	91,1

Tabela 2 a

Substanţă cîntărită, g	Substanţă găsită, g	Rezultate, %	Medie	Eroare faţă de medie
0,2373	0,2363	99,6		−0,3
0,3191	0,3072	99,4		−0,5
0,3373	0,3363	99,7	99,9	−0,2
0,3968	0,3988	100,5		+0,6
0,5023	0,5038	100,3		+0,4

Tabela 2 b

Substanţă, nr.	Substanţă cîntărită, g	Rezultate, %
I	0,3152	92,6
	0,4054	93,0
II	0,3060	93,9
	0,4218	94,3
III	0,2673	97,7
	0,3352	97,3

Aplicînd această metodă pentru dozarea substanţelor luate în studiu, s-au obţinut următoarele rezultate:

I. La analiza substanţei 3,6-diacetoxi-24,24-difenil-Δ^{23}-colen recristalizat (p.t. = 124—126°C) prin metoda biamperometrică s-au obţinut rezultatele din tabelele 1 a şi 1 b.

II. 3,6-Dihidroxi-24-metoxi-24,24-difenilcolan (p.t. = 240—242°C) prin refluxare timp de 30 min cu acid acetic concentrat scindează cantitativ metanol cu formare de dublă legătură (Δ^{23}) în proporţie stoechiometrică. Aplicînd metoda biamperometrică s-au obţinut rezultatele cuprinse în tabela 2 a.

În cazul metoxiderivatului nerecristalizat obţinut în cursul reacţiei de degradare, rezultatele analitice sînt redate în tabela 2 b.

III. Pentru 3,6,24-trihidroxi-24,24-difenilcolan, recristalizat din metanol (p.t. = 208—210°C), rezultatele analizelor sînt cuprinse în tabela 3 a.

În cazul substanţei (*III*) brute obţinute direct prin degradarea catenei laterale, metoda biamperometrică nu a dat rezultate satisfăcătoare. Punctul de echivalenţă nu este net, probabil din cauza cantităţilor mari de impurităţi (30—40%) care se bromurează şi ele. Din această cauză s-a stabilit o metodă gravimetrică.

Tabela 3 a

Substanţă cîntărită, g	Substanţă găsită, g	Rezultate, %	Medie	Eroare faţă de medie
0,3384	0,3401	100,5		+0,82
0,2309	0,2309	100,0		+0 32
0,2626	0,2607	99,3	99,68	−0,38
0,4261	0,4223	99,1		−0,58
0,2658	0,2555	99,5		−0,18

Tabela 3 b

Substanţă cîntărită, g	Substanţă găsită, g	Rezultate, %	Medie	Eroare faţă de medie
0,8037	0,7892	98,2		+0,2
0,5422	0,5324	98,2	98,0	+0,2
0,7169	0,7033	98,1		+0,1
0,7530	0,7357	97,7		−0,3

Soluţia metanolică a substanţei (*III*), prin fierbere cu acid clorhidric sau tratare cu un catalizator de eterificare, cum este trifluorura de bor, trece în substanţa (*II*), care este greu solubilă în metanol.

Deoarece eterificarea cu HCl are loc numai prin fierbere mai îndelungată, însoţită de o scindare parţială de metanol, cu formarea dublei legături Δ^{23} şi solubilizare parţială, s-a preferat folosirea BF_3.

Avantajul acestui reactiv constă în faptul că permite eterificarea în condiţii mult mai blînde şi fără reacţii secundare.

Aplicînd o corecţie de solubilitate în metanol, s-au obţinut rezultatele din tabela 3 b pentru o substanţă-standard recristalizată.

Pentru amestecul brut s-au obţinut, de asemenea, rezultate concordante şi reproductibile, constatînd că ele au un conţinut între 55 şi 65% 3,6,24-trihidroxi-24,24-difenilcolan.

IV. 3,6,20-Triacetoxi-$\Delta^{17/20}$-pregnen este un intermediar în sinteza substanţei Reichstein « S ». Pentru substanţa recristalizată (p.t. = 168—170°C) rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 4.

Tabela 4

Substanţă cîntărită, g	Substanţă găsită, g	Rezultate, %	Medie	Eroare faţă de medie
0,1033	0,1033	100,0		+0,33
0,1547	0,1539	99,5		−0,17
0,2033	0,2030	99,9	99,67	+0,23
0,2510	0,2489	99,15		−0,52
0,3960	0,3964	100,1		+0,43
0,3546	0,3525	99,4		−0,27

Prin această metodă s-a determinat cantitativ substanţa din soluţii de cloroform, tetraclorură de carbon, benzen, toluen (ca fază intermediară a sintezei).

Modul de lucru

Metoda biamperometrică. Substanţele (*II*) şi (*III*) se dizolvă în 20 ml acid acetic glacial şi se fierb la reflux 30 min. După răcire se adaugă 20 ml catalizator (10 g $HgCl_2$ + 20 ml HBr 30% + + 60 ml HCl conc., totul la 500 ml metanol). Se titrează cu o soluţie de brom 0,1 *n* în acid acetic. Se face o probă-martor din 20 ml acid acetic glacial şi 20 ml catalizator.

Se folosesc electrozi Pt/Pt; tensiune: 200 mV.

Substanţele (*I*) şi (*IV*) se dizolvă în 20 ml acid acetic şi se titrează cu o soluţie de brom 0,1 *n* în prezenţă de catalizator, fără fierbere prealabilă.

Metoda gravimetrică. Se cîntăresc exact circa 0,5—0,6 g 3,6,24-trihidroxi-24,24-difenilcolan şi se dizolvă în 25—30 ml metanol. Se adaugă 1 ml BF_3 (soluţie eterică 50%). Se încălzeşte pînă la fierbere. Se lasă să se depună precipitatul timp de 3 ore. Se filtrează prin creuzet filtrant G_4. Se spală cu 10—15 ml metanol şi se usucă la 105°C pînă la greutate constantă.

Conţinutul în 3,6,24-trihidroxi-24,24-difenilcolan se calculează după formula:

$$\text{Conţinut, } \% = \frac{0{,}9736\ (m + x)\ 100}{G}$$

în care:

m este greutatea precipitatului cîntărit;
x=0,135 — corecţia de solubilitate în metanol;
G — greutatea substanţei luată în lucru.

Bibliografie

1. Tomiček, O. şi Doležal, I. În: Chem. Listy, **43**, 1949, p. 193.
2. Schwarz, V. şi Trojanek, J. În: Collec., **26**, 1961, p. 117.
3. Görög, S. În: Magyar Kem. Folyoirat, **70**, 1964, p. 161.
4. Braae, B. În: Anal. Chem., **21**, 1949, p. 461.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Cluj.

SCURTE COMUNICĂRI

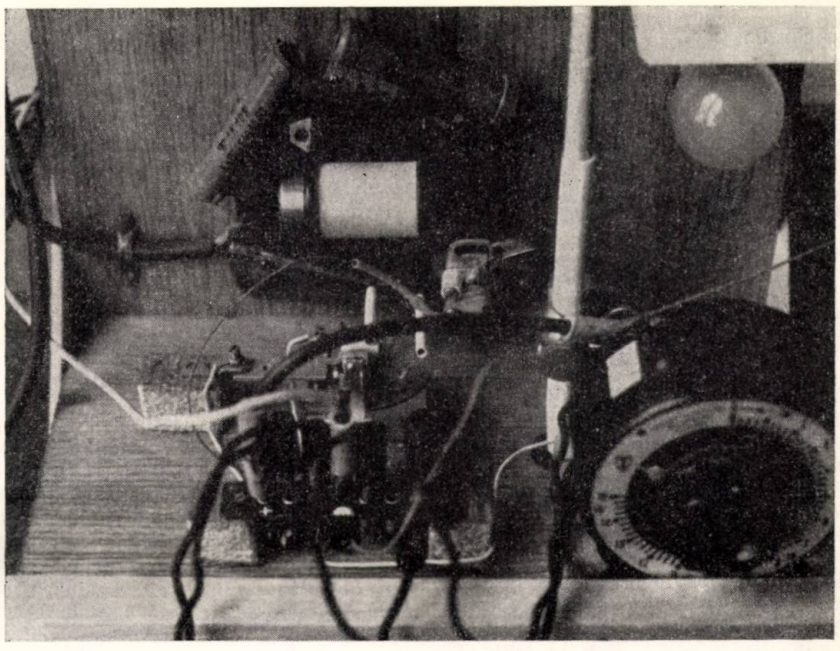


Fig. 1. Releul de comandă.

T. László: **Dispozitiv pentru frînarea automată a centrifugelor de laborator electrice neautomatizate**

În cadrul acțiunii întreprinse în vederea unei mai bune exploatări a aparaturii și instalațiilor de laborator, autorul a conceput un dispozitiv de frînare automată adaptat la o centrifugă electrică de fabricație M O M, cu capacitatea 6 × 50 ml, cu turația între 5 200 și 7 500 rot./min. Motorul este de 250 W, pentru curent monofazic, cu rotorul bobinat, cuplat în serie cu cele două bobine ale statorului. Se dă în continuare descrierea tehnică a dispozitivului construit de autori.

Unitățile funcționale ale dispozitivului. Centrifuga a fost prevăzută cu un sistem de decuplare automată la timpul dorit și cu un sistem de frînare electrică, care intră automat în funcțiune o dată cu întreruperea curentului de acționare a motorului centrifugei.

Pentru comanda sistemului automat se folosește un ceas semnalizator cu contacte electrice.

În vederea automatizării s-au construit un redresor de curent și un releu de comandă.

Redresorul de curent redresează ambele alternanțe. Se folosesc patru diode D 7 J, alimentate cu un curent de 12 V. Redresorul furnizează la o tensiune de 10—11 V un curent continuu de pînă la 1,2 A. Intensitatea acestui curent se reglează cu un potențiometru de 5 000 Ω. La secundarul transformatorului (220/12 V) este cuplat un bec de semnalizare (3,5—6,3 V), a cărui intensitate luminoasă este invers proporțională cu sarcina transformatorului, respectiv cu intensitatea curentului continuu folosit la frînare. Circuitele redresorului sînt protejate de siguranțe fixe de valoare corespunzătoare.

Releul de comandă cuprinde ceasul de comandă (ceas semnalizator) și trei contacte electrice acționate de un electromagnet balansor (fig. 1).

Principiul de funcționare. Cu ajutorul ceasului de comandă se pune în funcțiune centrifuga pe durata dorită. La timpul fixat, ceasul întrerupe curentul alternativ de alimentare a motorului de centrifugă și pune în funcțiune redresorul de curent, precum și electromagnetul balansor (alimentat cu curent alternativ de 220 V) al releului de comandă. Prin mișcarea electromagnetului balansor, releul de comandă desface legătura dintre bobinele statorului și rotorul motorului, introduce curent continuu (0,8—0,9 A) în bobinele statorului, iar pe rotor cuplează, ca consumator, o rezistență reglabilă, prin care trece un curent de 1,8—5 A, în funcție de turația la care s-a făcut frînarea (5 200—7 500 rot./min).

Paralel cu rotorul motorului poate fi legat un bec de 15—25 W, 220 V, a cărui intensitate luminoasă este direct proporțională cu turația motorului.

Legăturile dintre diferitele unități funcționale (centrifugă, releu de comandă, ceas de comandă, redresor) sînt realizate prin banane, furci și ramificatoare, prin urmare aceste unități pot fi folosite la nevoie și separat, în alte locuri și în alte combinații. În acest caz, centrifuga poate fi readusă foarte ușor în stare neautomatizată și utilizată sub forma aceasta.

Contactele mobile ale releului de comandă sînt cele de sonerie obișnuită, precum și contacte de wolfram din sistemul de aprindere al motocicletelor, și mișcările lor

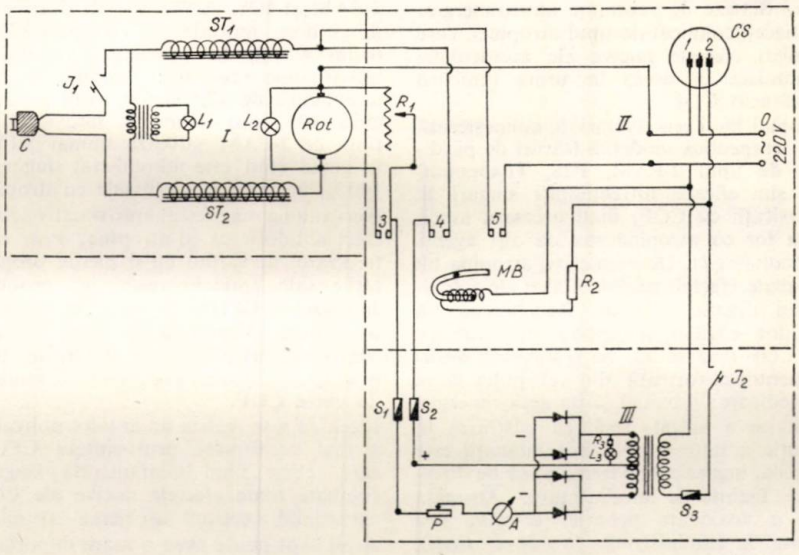


Fig. 2. Schema de conexiune a centrifugei și a sistemului de frînare.

Unități funcționale: *I* — centrifuga; *II* — releul de comandă cu ceasul de comandă (ceas semnalizator — *CS*); *III* — redresorul de curent; I_1 — întrerupătorul centrifugei; *rot.* — rotorul centrifugei; ST_1, ST_2 — bobinele statorului centrifugei; L_2 — lampă pentru controlul și indicarea turației; L_3 — lampă de control pentru redresor; *1, 2, 3, 4, 5* — contactele mobile; R_1 — rezistență reglabilă (consumator); *CS* — ceas de comandă (semnalizator); *MB* — magnet balansor; R_2, R_3 — rezistență fixă; I_2 — întrerupătorul redresorului; *A* — ampermetru; *P* — potențiometru pentru reglarea curentului continuu; S_1, S_2 — siguranțe de 1,0—1,2 A; S_3 — siguranță de 0,2—0,4 A; *C* — cablu de alimentare original cu furca scurtcircuitată printr-un cuplung; *o* — conexiuni mobile (banane, furci etc.). Poziția întrerupătoarelor și a contactelor mobile la centrifugare: I_1, I_2 și contactele *1* și *5* sînt cuplate, respectiv închise, iar contactele *2*, *3* și *4* — deschise. La frînare: I_1 și I_2 și contactele *2*, *3* și *4* sînt cuplate, respectiv închise, iar contactele *2* și *5* — deschise.

sînt sincronizate între ele. Sensibilitatea releului de comandă poate fi reglată. De asemenea, poate fi reglat — între anumite limite — şi timpul de oprire a centrifugei, cu ajutorul rezistenţei reglabile.

Schema de montaj al dispozitivului este redată în figura 2.

Reducerea timpului de oprire la centrifugă:

neîncărcată: la 5 200 rot./min de la circa 7'30" la circa 1'20"; la 7 500 rot./min de la circa 8'30" la circa 40";

încărcată: la 5 200 rot./min de la circa 8'20" la circa 1'40"; la 7 500 rot./min de la circa 9' la circa 50".

La centrifugări în serie (de exemplu 20—30 centrifugări/zi) se reduce simţitor timpul necesar executării operaţiilor respective.

Funcţionarea dispozitivului descris a fost comparată cu cea a unei centrifuge automate, fabricaţie Janetzki tip T 14, care se opreşte în stare neîncărcată de la turaţia de 5 200 rot./min în circa 40", iar de la turaţia de 7 500 rot./min în circa 50".

Dispozitivul descris poate fi construit relativ uşor chiar şi la acele unităţi la care posibilităţile tehnice sînt mai reduse.

Institutul agronomic „Dr. P. Groza"—Cluj

I. Bulete şi I. Popa-Zeletin:

Clorura de fenaciloximnervatil (CFON) — un nou antidot împotriva intoxicaţiilor cu compuşi organo-fosforici

În căutarea de noi antidoţi împotriva intoxicaţiilor cu compuşi organo-fosforici (COF) eforturile cercetătorilor sînt îndreptate în două mari direcţii:

a) Sinteze de substanţe care să reactiveze colinesteraza (ChE) inhibată de COF, de tipul oximelor şi acizilor hidroxamici;

b) Sinteze de substanţe anticolinergice (antiacetilcolinice) de tipul atropinei, care combat efectele nocive ale acetilcolinei acumulate în exces în urma inhibării ChE prin COF.

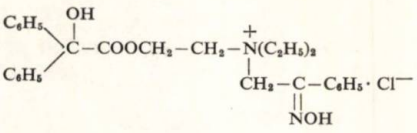
Cei mai buni reactivatori de colinesterază din terapeutica modernă (săruri de piridiniu de tipul 2-PAM, P2S, Toxogonin) nu sînt eficace întrebuinţaţi singuri la intoxicaţii cu COF, fiind necesară asocierea lor cu atropină sau cu alţi agenţi anticolinergici. De asemenea, atropina nu combate efectele antinicotinice ale intoxicaţiei organo-fosforice. Rezultă că un antidot eficient împotriva intoxicaţiilor cu COF trebuie să fie o mixtură medicamentoasă formată din cel puţin două ingrediente: o oximă şi un anticolinergic.

Practica a arătat, însă, că păstrarea în soluţie a unor astfel de combinaţii este dificilă, ingredientele trebuind să fie dizolvate înainte de întrebuinţare. Atropina are o toxicitate proprie crescută (nu poate fi administrată în doze mari), este eficace numai în formele uşoare de intoxicaţie şi, în plus, provoacă efecte secundare nedorite (xerostomie, midriază etc.).

Pentru a se obţine antidoţi polivalenţi, adică compuşi care să aibă în molecula lor atît un anticolinergic cît şi o oximă reactivatoare de ChE, s-au sintetizat şi experimentat pe animale de către autori: iodura de fenaciloximatropiniu (IFOA), clorura de fenaciloximlargactil (CFOL)[1] şi, recent, clorura de fenaciloximnervatil (CFON).

Nervatilul, cunoscut şi sub denumirile de benactizină, amizil, amitacom, procalm sau suavitil, din punct de vedere chimic, este difeniloxiacetatul de dietilaminoetanol.

Derivatul cuaternar (CFON), avînd formula de structură:



a fost sintetizat pornind de la nervatil clorhidrat produs la «Terapia» — Cluj, astfel: 32,7 g nervatil bază liberă (obţinut prin tratarea a 50 g nervatil clorhidrat, dizolvate în 150 ml apă, cu 50 ml soluţie apoasă de KOH 20%), dizolvate în 150 ml benzen anhidru, au fost tratate sub agitare cu 16,9 g cloracetofenonoximă în 80 ml benzen anhidru. Reacţia de cuaternizare decurge rapid fără efect termic evident. Produsul filtrat, spălat cu eter anhidru şi recristalizat din alcool izopropilic — apă 1:1, are punctul de topire 110—111°C şi solubilitatea în apă de minimum 40%. Randamentul este aproape teoretic.

Toxicitatea proprie a produsului este relativ scăzută în comparaţie cu ceilalţi reactivatori de ChE. Astfel, doza minimă letală ($LD_{\overline{M}}$) are următoarele valori (în mg/kg corp): şobolan — intramuscular = 395; intraperitoneal = 380; pe cale bucală = 1 560; iepure — intramuscular = 96; intravenos = 8; cîine — pe cale bucală = 115.

Studiul eficacităţii antidotice în intoxicaţiile experimentale pe animale a arătat că produsul CFON este superior reactivatorilor clasici de colinesterază de tipul 2-PAM şi P2S. Astfel, în intoxicaţiile cu două doze mortale de diizopropilfluorfosfat (DFP) la şobolan, s-au obţinut următoarele rezultate: atropina în doze terapeutice de 17,5 mg/kg corp a salvat circa 40% din animalele intoxicate, în timp ce 2-PAM salvează numai 5-10%, în cazul cînd este administrat singur, şi 100%, în cazul asocierii sale cu atropina. Nervatilul a manifestat aproximativ acelaşi efect antidotic ca şi atropina. Prin cuaternizare, nervatilul nu-şi pierde proprietăţile sale anticolinergice, iar produsul sintetizat — CFON —, avînd în molecula o grupare oximică şi un atom de azot cuaternar, manifestă şi puternice proprietăţi reactivatoare asupra ChE inhibate de către COF.

Ideea de a se realiza un antidot polivalent a fost confirmată prin sinteza CFON, care, chiar fiind administrată singură, combate toate efectele nocive ale COF, nemaifiind necesară asocierea atropinei. Acest fapt poate avea o mare importanţă practică în prevenirea şi combaterea intoxicaţiilor accidentale cu insecticizi organo-fosforici, care capătă o răspîndire tot mai largă în combaterea dăunătorilor în agricultură şi pomicultură.

1. Bulete, I. şi Popa-Zeletin, I. În: Rev. Chim., **16**, nr. 5, 1965, p. 295.

Z. Gherşin:

Determinarea ciclohexanonoximei în aer

Ciclohexanonoxima este o substanţă albă, cristalină, cu miros slab caracteristic, produs intermediar la fabricarea ε-caprolactamei, materie de bază în obţinerea fibrei poliamidice Relon.

Conform cerinţelor procesului tehnologic, ciclohexanonoxima este menţinută în instalaţie sub formă lichidă (circa 80°C), fapt care face posibilă impurificarea atmosferei de lucru cu vaporii acestei substanţe. Concentraţia maximă admisă în aer pentru ciclohexanonoximă, conform normelor sanitare, este de 10 mg/m³ aer.

Ţinînd seamă de aceste considerente, s-a pus problema cercetării şi stabilirii unei metode de dozare a ciclohexanonoximei în aer, specifică, suficient de sensibilă şi rapidă, pentru a putea fi introdusă în seria determinărilor curente. Acest lucru apare cu atît mai necesar cu cît ciclohexanonoxima se poate găsi în instalaţii împreună cu ciclohexanona.

Literatura de specialitate indică metoda de dozare bazată pe hidroliza ciclohexanonoximei pînă la ciclohexanonă şi determinarea ulterioară a ciclohexanonei cu sarea de diazoniu a acidului *H* — acidul 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic [1,2].

În această metodă interferă ciclohexanona.

Pentru analiza apelor reziduale, literatura de specialitate indică o metodă de dozare a ciclohexanonoximei 3 bazată pe următoarele reacţii:

— prin acidularea soluţiei de ciclohexanonoximă are loc hidroliza ei cu formarea hidroxilaminei:

$$C_6H_{10}NOH + H_2O \longrightarrow H_2NOH + C_6H_{10}O;$$

— sub acţiunea formaldehidei şi a persulfatului de amoniu, hidroxilamina se transformă în acidul formihidroxamic:

$$H_2NOH + HCHO + (NH_4)_2S_2O_8 \longrightarrow ;$$
$$\longrightarrow HOHCNOH + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

— acidul formihidroxamic reacţionează cu ionii fierului trivalent, formînd o combinaţie colorată în roşu:

$$3HOHCNOH + Fe^{3+} \longrightarrow Fe(OCHNOH)_3 + 3H^+$$

Nu interferă: benzen, ciclohexan, ciclohexanol, caprolactamă, nitrobenzen, ciclohexanonă. Substanţele care formează compuşi coloraţi cu ionii de fier trivalent (de exemplu fenolii) împiedică determinarea.

S-a verificat ultima metodă, care a corespuns cerinţelor noastre de specificitate. S-au făcut adaptările necesare pentru dozarea în aer, stabilind modul de recoltare şi metoda de lucru.

În acest scop, s-a experimentat absorbţia ciclohexanonoximei prin două vase microabsorbante, conţinînd fiecare cîte 5 ml

Tabela 1

Numărul determinării	Primul vas microabsorbant, mg	Al doilea vas microabsorbant
1	0,3	0,0
2	0,065	0,0
3	0,055	0,0
4	0,04	0,0

Tabela 2

Concentrații în ciclohexanonoximă, mg	Extincție	Factor
0,02	0,02	1,00
0,04	0,035	1,14
0,08	0,075	1,06
0,15	0,145	1,07
0,25	0,235	1,06
0,3	0,28	1,07
	Media	1,06

apă distilată. Viteza de absorbție a fost de 0,30—0,35 l/min.
Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1. Ciclohexanonoxima se absoarbe complet în primul vas microabsorbant. Pentru a exclude eventualele erori datorită recoltării, s-a stabilit folosirea a două vase microabsorbante la recoltarea probelor. Persulfatul de amoniu a fost înlocuit cu persulfatul de potasiu, fiind mai ușor accesibil.

Metoda de lucru

Reactivi:

— alaun de fier și amoniu 10%. Se dizolvă 10 g $NH_4Fe(SO_4)_2$. 12 H_2O în 88,5 ml apă distilată și se adaugă 1,5 ml acid sulfuric 2%;
— aldehidă formică 40%;
— soluție-standard de ciclohexanonoximă:
a) se introduce 1 g ciclohexanonoximă într-un balon de 1 l, se dizolvă și se aduce la semn cu apă distilată; 1 ml = 1 mg ciclohexanonoximă;
b) 10 ml din soluția *a* se introduc într-un balon cotat de 100 ml. Se completează la semn cu apă distilată; 1 ml = 0,1 mg ciclohexanonoximă;
— persulfat de potasiu p.a.;
— acid sulfuric 2%.

Recoltarea probelor

În două vase microabsorbante legate în serie se pun cîte 5 ml apă distilată și se aspiră 20—30 l aer cu un debit de 0,30—0,35 l/min.

Modul de lucru

Proba recoltată se aduce cantitativ într-o eprubetă gradată de 10 ml. Se adaugă apoi cu pipeta 0,2 ml acid sulfuric 2%, 0,5 ml aldehidă formică 40% și 0,25 ml alaun 10%. Se adaugă cîteva cristale de persulfat de potasiu și se agită pînă la dizolvare.
Se lasă 10 min pentru dezvoltarea culorii și se citește la fotometru pe filtru albastru (λ = 460 mμ pe cuva de 2 cm).
S-a întocmit o scară-etalon cu 0—0,02 —0,04—0,08—0,15—0,25—0,3 mg ciclohexanonoximă, completînd volumul la 10 ml cu apă distilată.
În continuare s-a lucrat conform metodei expuse.
Ca martor s-a folosit etalonul cu 0 mg ciclohexanonoximă.
Citirile s-au făcut la un fotometru IOR.
Extincțiile citite sînt indicate în tabela 2.
Concentrația de ciclohexanonoximă în probă se calculează înmulțind extincția citită cu factorul de pantă. Rezultatul obținut se raportează la numărul de litri de aer recoltați.
În continuarea părții practice s-a experimentat metoda în locurile de muncă în care ciclohexanonoxima se găsește ca noxă permanentă. S-au obținut valori cuprinse între 1,6 și 13,8 mg ciclohexanonoximă/m³ aer.

Concluzii

Utilizînd metoda pentru dozarea ciclohexanonoximei în apele reziduale, s-a adaptat o metodă pentru determinarea ciclohexanonoximei în aer. Metoda cercetată este specifică.
Sensibilitatea metodei: 0,020 mg la 10 ml soluție de analizat.
Folosirea apei ca absorbant, în două vase microabsorbante legate în serie, asigură captarea ciclohexanonoximei. Timpul de recoltare este scurt. Pentru atingerea concentrației maxime admise (10 mg/m³ aer) sînt suficienți 2 l aer.
Modul de lucru este simplu și comod și nu necesită aparatură specială, permițînd executarea analizei în timp scurt.

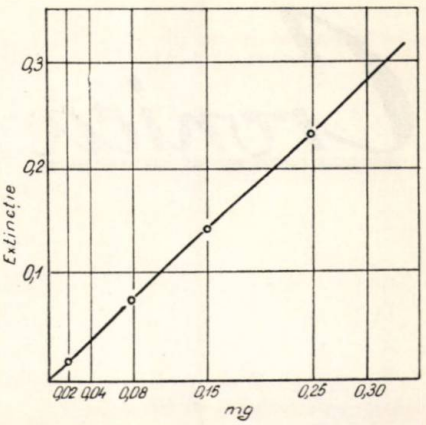
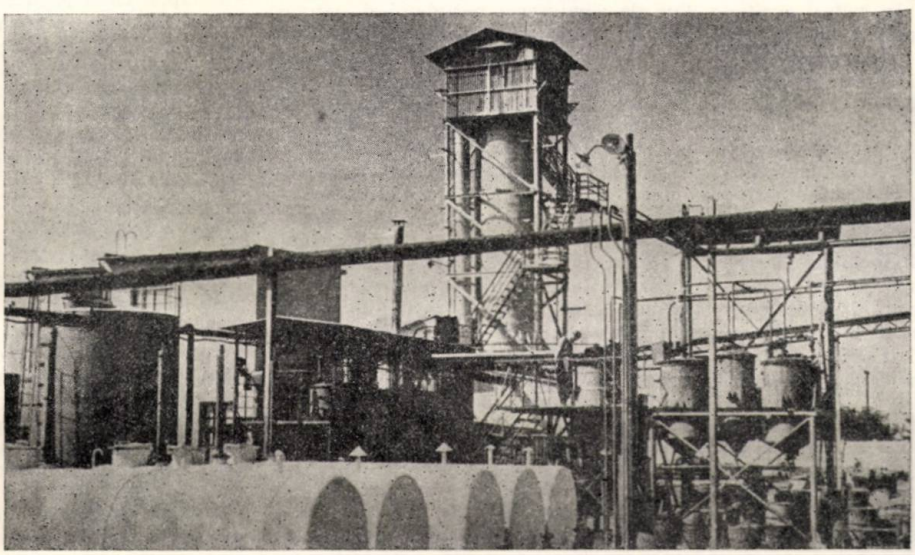


Fig. 1. Diagramă-etalon.

1. Maslennikov, A. S. În: Zavods. labor., 20, 1954, p. 40—43.
2. Maslennikov, A. S. În: J. Analit. Himii, 15, nr. 3, mart. 1960, p. 376—377.
3. Lurie, Iu. Iu. și Ribnikova, A. E. Analiza chimică a apelor reziduale industriale. Goshimizdat, Moscova, 1963.

Lucrare efectuată în laboratorul de toxicologie industrială al U.F.S. — Săvinești.



Un aspect de la Fabrica chimică—Timișoara.

Cronică

Primul simpozion despre compuşi macromoleculari

Între 12 şi 14 iulie 1965, a avut loc la Bucureşti primul simpozion despre compuşii macromoleculari, organizat de Institutul de cercetări chimice, ICECHIM. La simpozion au participat, în afară de cercetătorii din ICECHIM, cadre de cercetare din partea Academiei Republicii Socialiste România şi a institutelor de învăţământ superior, precum şi din partea altor institute de cercetări din cadrul Ministerului Industriei Chimice, din institute de proiectare, laboratoare uzinale şi specialişti din producţie.

Simpozionul a fost deschis de ing. Elena Ceauşescu, directorul Institutului de cercetări chimice, ICECHIM, care în cuvîntul său a arătat ca semnificativ faptul că primul simpozion de compuşi macromoleculari a fost organizat în cinstea celui de-al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român.

În continuare, ing. Elena Ceauşescu a arătat succesele remarcabile obţinute de industria noastră socialistă sub conducerea Partidului Comunist Român, subliniind că în cadrul acestor succese industria chimică a marcat un ritm mediu anual de creştere de 24%, ritm superior celorlalte ramuri ale industriei. În acest interval, în industria chimică au intrat în funcţiune o serie de combinate, fabrici şi instalaţii de mare importanţă pentru economia naţională, cu care, pe bună dreptate, poporul nostru se poate mîndri. Astfel, se pot menţiona: Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Uzina de fibre sintetice — Săvineşti, instalaţiile de piroliză şi de polietilenă de înaltă presiune de la Combinatul petrochimic — Ploieşti, Fabrica de policlorură de vinil din cadrul Combinatului chimic — Borzeşti ş.a.

De asemenea, au fost create unităţi importante de prelucrare a materialelor plastice şi a cauciucului sintetic, printre care fabricile de prelucrare a materialelor plastice din Iaşi, Bucureşti, Buzău, Orăştie şi uzina de anvelope «Danubiana».

La dezvoltarea noilor unităţi cercetătorii din ICECHIM şi-au adus contribuţia lor, prin elaborarea unor serii de procese tehnologice care au fost realizate pe scară industrială şi prin acordarea de asistenţă tehnică unor întreprinderi. Se poate arăta contribuţia cercetătorilor de la ICECHIM la realizarea instalaţiilor de sinteză a acetatului de vinil monomer şi a poliacetatului de vinil din cadrul Uzinelor chimice — Rîşnov; a copolimerilor de clorură de vinil — acetat de vinil, de la Uzinele chimice — Turda; a răşinilor epoxidate de tip Dinox de la fabrica «Getica», precum şi la punerea la punct a unor serii de derivaţi ai acestora, cum sînt: adezivi, lacuri, acoperiri în industria electrotehnică. Este de menţionat contribuţia cercetătorilor la prelucrarea noilor polimeri produşi în ţară, pentru care s-au elaborat procedeele corespunzătoare pentru folosirea lor în industrie.

Subliniind în continuare că Directivele pentru dezvoltarea economiei naţionale în anii 1966—1970 prevăd o creştere însemnată a industriei chimice, vorbitoarea a arătat că, o atenţie deosebită se acordă în Directive şi dezvoltării cercetării ştiinţifice, pentru care se prevăd investiţii în valoare de 1,5 miliarde lei şi mărirea cheltuielilor bugetare în anii respectivi cu peste 30%.

În viitor, ICECHIM îşi propune să colaboreze cît mai strîns cu celelalte institute de cercetări din cadrul Ministerului Industriei Chimice, cu cele ale Academiei Republicii Socialiste România şi învăţămîntul superior, cît şi cu specialiştii din producţie, pentru a putea rezolva marile sarcini care îi revin în următorii cinci ani. Activitatea de cercetare a institutului va trebui să fie orientată în primul rînd spre acele probleme care au baza de materii prime asigurată în ţară, precum şi condiţiile necesare pentru a putea fi introduse în producţie.

De asemenea, se va colabora şi mai strîns cu institutele de proiectare pentru a asigura introducerea mai rapidă a rezultatelor cercetării în industrie.

În încheiere, ing. Elena Ceauşescu a arătat că «exprimînd gîndurile tuturor cercetătorilor, inginerilor, tehnicienilor, laboranţilor şi muncitorilor din institutul de cercetări chimice, vreau să subliniez recunoştinţa noastră faţă de conducerea partidului şi statului nostru pentru grija deosebită pe care o acordă ştiinţei şi să exprim hotărîrea întregului nostru colectiv de a-şi consacra capacitatea şi toată puterea de muncă pentru rezolvarea la un nivel superior a problemelor de cercetare».

În cadrul simpozionului au fost prezentate 43 de comunicări din domeniul sintezei şi aplicării compuşilor macromoleculari.

Concluziile asupra lucrărilor simpozionului au fost trase de conducerea ministerului, care a felicitat institutul pentru organizarea şi realizarea în bune condiţii a primului simpozion privind problemele compuşilor macromoleculari.

Problemele care au fost prezentate şi discuţiile care au avut loc în legătură cu întreaga tematică au arătat că ICECHIM a reuşit să cuprindă o serie de probleme importante pentru dezvoltarea noastră industrială, precum şi pentru dezvoltarea mai departe a bazei ştiinţifice necesare cercetărilor din domeniul chimiei macromoleculare.

Nivelul comunicărilor a arătat că cercetătorii noştri au reuşit să îmbine în mod just baza ştiinţifică de cercetare cu posibilităţile de aplicare a rezultatelor acestor cercetări.

Dintre comunicările prezentate legate direct de problemele de dezvoltare a industriei chimice trebuie subliniate, în primul rînd, comunicările făcute din domeniul cauciucurilor stereospecifice, care pentru noi reprezintă în momentul de faţă o problemă de mare actualitate. Lucrările care s-au efectuat în ICECHIM sînt lucrări la nivelul celor ce se execută în ţările cu industrie dezvoltată în domeniul acestor cauciucuri şi de aceea trebuie să subliniem că apreciem lucrările realizate de ICECHIM, nu numai ca lucrări originale, ci şi ca lucrări care trebuie să stea la baza unor realizări pe scară industrială.

Trecînd în revistă unele realizări obţinute pînă în prezent pe baza cercetărilor din cadrul institutelor de cercetări din ţară în domeniul chimiei macromoleculare, vorbitorul a subliniat că pe baza cercetărilor de la ICECHIM au fost realizate instalaţiile de acetat şi poliacetat de vinil de la Uzinele chimice — Rîşnov, s-a organizat producţia industrială de răşini epoxidice şi au fost create condiţiile pentru proiectarea unor instalaţii semiindustriale şi industriale pentru producerea policarbonaţilor şi polipropilenei. Instalaţiile pentru producerea polimetacrilaţilor au fost realizate pe baza cercetărilor institutului CHIMIGAZ, care de asemenea a pus la punct procedeul pentru obţinerea poliformaldehidei, un polimer de mare importanţă şi cu vaste aplicări în industria construcţiilor de maşini. Prezintă un interes deosebit procedeul pentru obţinerea polietilenei amil-sodiu, pus la punct în cadrul laboratoarelor Academiei Republicii Socialiste România.

Noi avem convingerea fermă, a arătat în continuare vorbitorul, că vom avea în ICECHIM un stîlp pe care să ne sprijinim solid în realizarea acestor mari sarcini din domeniul chimiei macromoleculare, că pe baza cercetărilor proprii vom fi în măsură să soluţionăm o mare parte din sarcinile ce ne stau în faţă. Un lucru deosebit de pozitiv îl constituie faptul că la acest simpozion au participat la unele comunicări şi au luat parte activă la discuţii şi unii cercetători din uzinele noastre. Sîntem bucuroşi de participarea la simpozion a cercetătorilor care lucrează la institutele Academiei Republicii Socialiste România şi în învăţămîntul superior din Bucureşti şi provincie.

Concentrarea tuturor forţelor care lucrează în acest domeniu în ţara noastră, va putea duce la introducerea cît mai rapidă a noilor realizări în practica industrială.

În încheiere, conducerea ministerului a mulţumit pentru buna organizare a simpozionului, pentru fondul lucrărilor prezentate, precum şi pentru interesul manifestat în cursul dezbaterilor. Acest simpozion a arătat că cei care lucrează direct în industrie pot fi sprijiniţi de institutele noastre de cercetări în realizarea sarcinilor care ne aşteaptă în domeniul chimiei polimerilor, sarcini care apar în Directive pentru următorii cinci ani.

Simpozionul Societății de științe fizice și chimice

Între 28 și 29 iunie a.c., Societatea de științe fizice și chimice a organizat un simpozion pe două secții: *Energetica nucleară și aplicațiile ei*; *Cataliza și aplicațiile ei*. Cuvîntul de deschidere a fost rostit de acad. prof. Th. V. Ionescu.

În cadrul secției «*Energetica nucleară și aplicațiile ei*» au fost prezentate următoarele referate:

Cuvînt de deschidere — acad. prof. H. Hulubei.

Situația actuală a energeticii nucleare — prof. Fl. Ciorăscu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România.

Perspectivele energeticii nucleare — I.Purica.

Obținerea materiilor prime pentru reactoarele nucleare (uraniu, apă grea) — prof. dr. V. Mercea (secția IFA — Cluj).

Conversia directă a energiei nucleare în energie electrică — Gh. Ionescu (I.P. Gh. Gheorghiu-Dej).

Utilizarea izotopilor radioactivi — G. Munteanu, S. Sisak, D. Caramihu și D. Scitabla.

În cadrul secției «*Cataliza și aplicațiile ei*» au fost prezentate următoarele referate:

Starea actuală a teoriei catalizei omogene — acad. prof. E. Angelescu.

Probleme actuale și de perspectivă ale catalizei eterogene în industria chimică — prof. dr. I. V. Nicolescu (Universitatea București).

Studiul aluminei, suport pentru catalizatori — M. Gruia (Secția catalizã — Academia Republicii Socialiste România).

Studiul sistemelor catalitice utilizate în sinteza polimerilor stereoregulați — Em. Angelescu (Universitatea București).

Studiul catalizatorilor și al proceselor de reformare a benzinelor — N. Cioc (Universitatea București).

Studiul chimic și fizic al catalizatorilor utilizați la sinteza amoniacului — M. Spinzi (Secția cataliză — Academia Republicii Socialiste România).

Materia vie și problema biocatalizei — acad. prof. E. Macovschi.

Starea actuală a teoriei catalizei eterogene — E. Segal (Centrul de cercetări chimie-fizică al Academiei Republicii Socialiste România.

Transportul proprietăților în sistemul cu catalizator suspendat în fază lichidă — R. Mihail.

A IV-a Sesiune de comunicări științifice de cercetări chimico-farmaceutice

În zilele de 3, 4 și 5 iunie 1965 s-au desfășurat în localul Facultății de medicină din București lucrările celei de-a IV-a Sesiuni de comunicări științifice a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice din cadrul Ministerului Industriei Chimice.

La lucrările sesiunii au participat: conducerea M.I.C., academicieni, membri corespondenți ai Academiei Repubicii Socialiste România, profesori universitari și alte cadre didactice, delegați ai Comitetului orășenesc de partid București și ai Raionului Tudor Vladimirescu, cadre din M.I.C., M.S.P.S. și întreprinderile de medicamente, cercetători științifici, ingineri chimiști, chimiști, farmaciști, medici, medici veterinari etc.

Ședința de deschidere a avut loc joi 3 iunie, ora 9. Cu această ocazie, ing. A. Groapă, secretar general al Ministerului Industriei Chimice, a rostit cuvîntul de deschidere; în continuare ing. farm. F. Bucur, directorul institutului, a prezentat referatul «Aspecte actuale ale cercetării medicamentului în I.C.C.F.».

În cadrul sesiunii s-au prezentat nouă referate generale și 169 lucrări științifice de sinteza și tehnologia medicamentelor, biosinteză și opoterapie, galenică, fitochimie, analiza medicamentelor, farmacodinamie, experimentări clinice, terapeutică veterinară.

Dintre lucrările cu aspect preparativ prezentate menționăm: studiile originale legate de sinteza vitaminei B_1, a lizinei și a substanțelor cu acțiune citostatică; contribuțiile aduse în studiul mecanismului izonitrozării derivaților de nitroalchilbenzen; contribuțiile aduse procedeelor tehnologice pentru îmbogățirea arsenalului terapeutic: prepararea clordiazepoxidului (Librium), prepararea ciclofosfamidei (Endoxan) etc.

În discuțiile purtate, vorbitorii au scos în evidență complexitatea și varietatea cercetării în cadrul institutului și au subliniat importanța sectoarelor de biosinteză, opoterapie și fitochimie atît din punct de vedere economic cît și din punctul de vedere al originalității rezolvărilor: acidul glutamic obținut prin biosinteză, producerea de carotenoizi prin biosinteză, obținerea solasodinei din *Solanum laciniatum*, izolarea alcaloizilor din capete de mac.

S-au făcut aprecieri pozitive, remarcîndu-se progresele realizate atît prin introducerea celor mai indicate metode de analiză pentru studiile originale și pentru controlul producției, cît și prin aplicarea de noi tehnici la condiționare și conservabilitate a medicamentelor.

În cadrul secției de farmacodinamie s-a prezentat un mare număr de lucrări efectuate în I.C.C.F. sau în colaborare cu alte unități, printre care menționăm studiile privind rolul terenului endocrin în răspunsul organismului la diverse medicamente neuropsihotrope, citostatice etc.; metabolizarea luminalului și posibilitatea reducerii toxicității acestuia; acțiunea farmacologică a Folcisteinei; efectele specifice ale unor derivați steroizi (4-clortestosterona, 17-α-acetoxiprogesterona) urmărite farmacologic și radiochimic; analiza farmacologică a acțiunii unor derivați steroizi citostatici; mecanismul de acțiune al ocitocicelor; acțiunea unor substanțe neuro- și psihoactive asupra tiroidei etc.

Numeroase lucrări au pus în discuție eficiența clinică a unor medicamente produse de industria noastră de specialitate sau a unor produse aflate în stadiul experimentărilor clinice. S-au prezentat astfel rezultatele aplicării de unguente cu hidrocortizonă în diverse dermatoze; xilina în anestezia generală; Nizotinul (Etionamida) în chimioterapia tuberculozei; Stamicina în tratamentul determinărilor micotice, bronhopulmonare; tratamentul cu acetil -*N*,*N*-di-(2-cloretil)-aminofosfat de sodiu în diferite localizări ale bolii canceroase, Moldaminul în profilaxia reumatismului Bouillaud-Sokolski, rezultatele terapeutice cu Furazolidon (Furoxon) etc.

Un aspect pozitiv care trebuie, de asemenea, relevat îl constituie marele număr de lucrări de terapeutică veterinară și zootehnie, prezentate în cadrul sesiunii, fapt care a permis consacrarea unei ședințe speciale acestor probleme de mare importanță pentru economia țării noastre. În cadrul acestei ședințe au fost supuse discuției specialiștilor lucrări privind utilizarea Moldaminului. a Plurisulfonului și a Solvocilinei în terapeutica veterinară, efectul tratamentului cu Insulină și Madiol în zootehnie. S-a discutat foarte mult asupra amestecurilor complexe de vitamine, aminoacizi, microelemente folosite la prepararea furajelor, în vederea îmbunătățirii șeptelului de animale și pentru un randament sporit în producția de carne, lapte și ouă.

Modul de tratare a problemelor elaborate în institut sub aspect multiplu, preparativ, analitic, farmacodinamic și clinic, a permis discuții mai complexe, cuprinzătoare și a reușit să mobilizeze în jurul sesiunii toate sectoarele interesate; în plus sesiunea a contribuit la o mai bună cunoaștere a participanților, la crearea unei suduri între specialiști cu profile diferite, interesați în problema medicamentului.

Din lucrările sesiunii au reieșit concluzii concrete și folositoare pentru cercetătorii institutului. Această punere față în față a cercetătorului cu beneficiarul — industria de medicamente și farmaciștii — și cu arbitrul final — clinicienii — a constituit un adevărat examen al activității institutului.

Sugestiile și propunerile primite din partea participanților la discuții constituie un îndemn puternic pentru întregul institut, spre noi realizări puse în slujba dezvoltării științei în patria noastră.

Cu ocazia sesiunii s-a organizat o expoziție la care s-au prezentat cele mai importante produse farmaceutice realizate în institut și industrializate și aspecte din munca de cercetare.

Ședința de închidere a avut loc sîmbătă, ora 12. Cu această ocazie, I. Nițelea, din partea Direcției generale a industriei de medicamente, a subliniat sprijinul acordat industriei de medicamente de cercetătorii din institut în ultimii doi ani; prof. dr. O. Schöbesch, din partea Facultății de medicină veterinară din Cluj, a subliniat în mod deosebit inițiativa conducerii institutului de a organiza, cu ocazia sesiunii, un simpozion în cadrul căruia s-au dezbătut o serie de probleme de importanță pentru dezvoltarea sectorului zooveterinar din țara noastră.

Prof. dr. I. Galea, din partea I.M.F. — Cluj, a arătat în expunerea sa că cercetarea în cadrul institutului a realizat un mare progres în ultimii ani, iar ing. farm. F. Bucur a prezentat sarcinile de viitor ale institutului.

În cuvîntul de închidere, ing. A. Constantinescu, din partea conducerii Ministerului Industriei Chimice, a scos în evidență succesul sesiunii și a urat noi și mari succese cadrelor din institut.

A IX-a Sesiune ştiinţifică a Institutului politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej »

Între 28 şi 30 mai 1965 s-au desfăşurat la Bucureşti lucrările celei de-a IX-a Sesiuni ştiinţifice a Institutului politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej », manifestare la care şi-au dat concursul, pe lîngă cadre didactice din institut, numeroase cadre didactice din alte institute de învăţămînt tehnic superior, cadre de cercetare de la institute de cercetări ale Academiei Republicii Socialiste România şi departamentale, specialişti din institute de proiectări, din unele mari uzine etc. Ca urmare, în lucrările prezentate la sesiune au fost abordate probleme de cercetări atît fundamentale cît şi aplicative; multe dintre ele oglindesc rodul unei activităţi de colaborare între cadrele din învăţămîntul superior şi producţie în vederea rezolvării, pe cale ştiinţifică, a unor probleme de interes pentru perfecţionarea continuă a proceselor de producţie şi promovarea progresului tehnic.

După şedinţa de deschidere a sesiunii ştiinţifice, lucrările s-au desfăşurat concomitent în 25 de secţii, în care au fost prezentate aproape 500 de comunicări, o pondere însemnată revenind sectorului chimic. Astfel:

— În secţia IX, « Chimie generală, electrochimie, chimie fizică », au fost abordate diverse teme referitoare la: combinaţii complexe (« Structura fericianurilor de argint şi taliu şi a celor simple de argint şi taliu », « Cinetica descompunerii termice a fericianurilor de argint şi taliu »), mecanisme şi echilibre de reacţii (« Contribuţii la elucidarea mecanismului de reacţie dintre ionul Fe^{3+} şi anionul tartric », « Studiul spectrofotometric al echilibrului dintre ionul In^{3+} şi anionul tartric »), sisteme de săruri topite (« Calcularea căldurii de amestecare la sisteme binare de săruri topite », « Proprietăţile termodinamice ale amestecurilor topite AgJ + AgCl şi AgJ + + AgBr »), cataliză (« Activitatea catalitică a unor alumine reducătoare nestoichiometrice »), hidroliză (« Hidroliza acidă a acetatului de butil în apă — dioxan »), aliaje (« Acţiunea curentului alternativ asupra dizolvării anodice a metalelor », « Obţinerea electrolitică a aliajului dur aur-nichel »). Cîteva comunicări au avut ca teme metode de analize chimice (« Determinarea procentului de siliciu în fonte şi oţeluri prin metoda cu persulfat de amoniu ») şi fizico-chimice (« Dozarea fotometrică a anilinei în prezenţa derivaţilor săi *N*-substituiţi », « Dozarea toriului dintr-o monazită românească », « Analiza spectrală a oţelului Rapid RW 180 »).

— În secţia X, « Tehnologie chimică. Combustibili », s-au prezentat comunicări cu teme de: mecanisme de reacţii (« Eliminarea de brom şi acid bromhidric din dibromderivaţi cu ajutorul chinolinei şi bromhidratului de chinolină », « Reacţii de disproporţionare şi transpoziţie produse sub acţiunea clorurii de cromil », « Reversibilitatea adiţiei bromului la fumarat de metil în solvenţi aprotici dipolari şi în prezenţă de bromură de litiu », « Transpoziţii reversibile ale derivaţilor dibenzocicloheptatrienei şi dibenzociclooctatetraenei »), aplicaţii de schimbători de ioni (« Esterificarea unor acizi graşi monocarboxilici cu alcooli inferiori în prezenţa schimbătorilor de ioni drept catalizatori », « Descompunerea rocilor fosfatice cu răşini schimbătoare de ioni în vederea obţinerii acidului fosforic de puritate avansată »), oxidări de compuşi organici (« Oxidarea *n*-dodecanului la acizi dicarboxilici », « Oxidarea *n*-dodecanului cu oxigen molecular în prezenţa acidului boric », « Oxidarea *n*-dodecanolilor cu oxigen molecular »), separări de sisteme prin extracţie (« Separarea prin distilare extractivă cu soluţii concentrate de săruri a componentelor apelor metanolice rezultat la fabricarea polivinil alcoolului » « Stabilirea diagramelor de extracţie pentru unele sisteme multicomponente alcătuite din lichide organice şi soluţii puternic polare », « Prelucrarea amestecului de acetat de metil şi metanol rezultat la fabricarea alcoolului polivinilic », « Extracţia metanolului cu soluţii apoase de acizi, baze, compuşi bazici puternic polari »), compuşi macromoleculari (« Polimerizarea *N*-vinilcarbazolului cu solvenţi polari », « Polimerizarea *N*-vinilcarbazolului cu catalizatori anorganici în mediu neapos », « Studiul dependenţei constantei K' din relaţia lui Huggins de masa moleculară în cazul soluţiilor diluate de compuşi macromoleculari »), coloranţi (« Valorificarea *N*-acetilbenzensulfonamidei în domeniul coloranţilor », « Contribuţii la obţinerea acidului bromaminic »), substanţe tensioactive (« Utilizarea unor aditivi în apa de injecţie pentru recuperarea secundară a ţiţeiului », « Utilizarea unor diamine liniare pentru ameliorarea adezivităţii lianţilor bituminoşi fabricaţi în Republica Socialistă România pentru cuarţ », « Combaterea hidratării marnelor cu ajutorul unor substanţe tensioactive »), combustibili solizi (« Corelaţii între însuşirile de plastifiere ale cărbunilor şi viteza de pirogenare », « Studiul posibilităţilor de reducere a consumului de liant pentru obţinerea cocsului brichete »).

— În secţia XXIV, « Procedee şi aparate în industria chimică. Materiale de construcţii », s-au prezentat cîteva comunicări privitoare la probleme de transfer de căldură (« O teorie pentru transferul de căldură şi de masă în regim tulburent », « Transferul de căldură în cazul fierberii nucleate », « Transfer de căldură la straturi cu bule »). Celelalte lucrări au avut teme din domeniul materialelor de construcţii (« Echilibrele termice fazale privind radianţii termici de înaltă temperatură, cu combustie fără flacără, din suprarefractare corindonice », « O metodă sensibilă de urmărire a reactivităţii structurilor vitroase », « Unele aspecte privind apariţia şi dezvoltarea structurilor în suspensiile de ciment », « Completarea elastică viscoplastică a cimenturilor, în corelaţie cu compoziţia chimico-mineralogică », « Fenomene de suprafaţă în coroziunea materialelor de construcţie », « Fenomene de interfaţă în zidăria de cărămidă », « Metode noi de îmbunătăţire şi cercetare a adezivităţii bitumului pe sticlă », « Cu privire la activarea unor zgure cu clorură de calciu »).

— În secţia XXV, « Metalurgie », au fost susţinute o serie de comunicări cu privire la metale neferoase şi rare [« Obţinerea, structura şi proprietăţile unor compuşi semiconductori de tip $A^{III}-B^{V}$, « Studiu asupra procesului de decuprare a plumbului », « Contribuţii teoretice şi experimentale cu privire la procesul de dezantimoniere a plumbului », « Degazarea aliajelor de aluminiu şi metode de măsurare a cantităţii de gaze (din aliajul topit) », « Folosirea izotopilor radioactivi la studiul cristalizării lingourilor din aliaje de aluminiu, turnate semicontinuu »].

Progresul tehnic în combaterea coroziunii în industria chimică şi petrochimică

În decembrie 1964, la Sverdlovsk, a avut loc Conferinţa unională tehnico-ştiinţifică de protecţie anticorosivă a aparaturii chimice, organizată de Consiliul unional al Asociaţiilor tehnico-ştiinţifice (NTO), Comitetul de stat pentru industria chimică din U.R.S.S., Societatea unională de chimie « D. I. Mendeleev » şi Consiliul regional NTO din Sverdlovsk. La lucrările conferinţei au participat 322 de delegaţi din institute de cercetări şi proiectări, uzine chimice şi petrochimice, uzine constructoare de maşini şi alte organizaţii. S-au prezentat 56 de referate în şedinţele plenare şi în cele două secţii de specialitate: materiale metalice şi nemetalice.

Dintre referatele prezentate în şedinţele plenare se menţionează referatul « Mărirea duratei de exploatare a utilajului chimic prin utilizarea materialelor şi acoperirilor rezistente la coroziune », (I. I. Salamatov), şi « Progresul tehnic în domeniul fabricării şi utilizării materialelor-anticorosive nemetalice », (I. I. Klinov).

În secţia materialelor metalice s-a acordat o atenţie deosebită referatelor privind coroziunea gazoasă a aparaturii chimice şi petrochimice (acţiunea corosivă a hidrogenului, oxidului de carbon, hidrogenului sulfurat etc.) (M. B. Asvian, I. S. Smaghina, V. S. Moroz, V. P. Teodorovici, A. V. Sreider ş.a.).

S-au examinat problemele coroziunii intercristaline a oţelurilor inoxidabile, influenţa tratamentelor termice asupra coroziunii oţelurilor cu crom, probleme de sudură şi cercetările în domeniul teoriei şi practicii de utilizare a noilor metale şi aliaje în construcţia aparaturii chimice.

În secţia de materiale nemetalice s-au prezentat o serie de referate interesante privind utilizarea polietilenei şi a materialelor plastice armate (S. I. Suhov şi A. M. Valcek), folosirea acoperirilor protectoare polimere (L. A. Vladimirov, E. O. Litvinova, E. S. Balaev ş.a.). O atenţie deosebită s-a acordat cauciucării aparaturii chimice, metodelor noi de aplicare a acoperirilor polimere, problemelor de aderenţă a polimerilor la metale, precum şi materialelor de construcţie silicatice. S-a discutat în mod detaliat tehnologia emailării antiacide a conductelor şi recipientelor din industria chimică şi înlocuirea fritelor cu conţinut ridicat de bor şi cobalt prin materiale mai ieftine provenite din zgurele metalurgice reziduale.

Consfătuirea a adoptat o serie de recomandări privitoare la perfecţionarea mijloacelor de combatere a coroziunii utilajului chimic şi petrochimic.

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La Uzinele de produse sodice — Govora se află în curs de aplicare o serie de măsuri tehnice, cum sînt: automatizarea secției de carbonatare, recircularea apelor utilizate la secția de sodă calcinată, automatizarea stațiilor de evaporare și topire din secția de sodă caustică etc. Acestea vor contribui la depășirea cu 16 000 t a planului anual de calitate la producția de sodă calcinată superioară, și cu 3 300 t a planului anual la sodă caustică de calitatea I.

★

Prin introducerea în planul tehnologic a unei instalații de sortare a tocării de lemn pentru obținerea unei granulații optime, construirea unui nou filtru cationic la instalația de schimbători de ioni și darea în funcțiune a unui nou transportor la fabrica de tananți «Argeșul» — Pitești, s-a prevăzut realizarea peste prevederile planului anual a 1 150 000 lei la producția globală.

★

Colectivul Fabricii de antibiotice din Iași experimentează, în vederea asimilării pe scară industrială, o rășină necesară pentru purificarea mai avantajoasă a soluției de streptomicină, precum și noi procedee care să ducă la creșterea randamentului și la îmbunătățirea calității produselor. S-au luat măsuri pentru montarea unui filtru-presă cu suprafața de 3 ori mai mare, care va mări capacitatea de filtrare a penicilinei, și montarea a șase filtre schimbătoare de ioni, care vor mări capacitatea de extracție la streptomicină. Ca urmare, anul acesta se vor obține în plus 500 000 de flacoane de antibiotice.

★

La uzina chimică «Victoria» — Florești s-au luat măsuri pentru asimilarea în fabricație a anvelopelor de turism de 12, 13 și 15″ și a unor noi dimensiuni de anvelope fabricate în matrițe cu profile moderne, destinate consumului intern și extern. Măsurile în curs de aplicare vor contribui la depășirea planului anual cu: 10 000 garnituri de anvelope autotractor agricole, destinate exportului și 12 000 garnituri velo.

★

La Combinatul chimic — Borzești, cea mai mare unitate producătoare de substanțe fitofarmaceutice, funcționează de cîteva luni un laborator de control agrobiologic care se ocupă cu verificarea eficacității biologice a unor noi produse sintetizate de cercetători, precum și a unor noi forme de condiționare. Rezultate bune s-au obținut în studiul amestecului de supersil cu DDT și HCH asupra eficacității biologice a acestora împotriva dăunătorilor. Pe baza rezultatelor obținute s-a trecut la extinderea experimentărilor în condiții de cîmp. În acest scop s-a încheiat un contract de colaborare cu Institutul de cercetări agricole.
De asemenea se verifică acțiunea biologică a *N*, *N*-di-*n*-butil-*p*-clorbenzensulfonamidei în amestec cu DDT și HCH. Sinteza acestui produs a fost realizată în cadrul serviciului de cercetări al combinatului. Experiențele se efectuează la Institutul de igienă — București, unde se execută lucrări privind rezistența insectelor față de substanțele fitofarmaceutice.
În laborator se studiază, de asemenea, acțiunea biologică a pulberilor umectabile, pe bază de lindan, pentru a se constata eficiența economică a utilizării acestei forme de condiționare, comparativ cu concentratul emulsionat de lindan, care se utilizează în prezent în agricultură.
În cadrul serviciului de cercetări a fost sintetizat fungicidul de sol pentaclornitrobenzen, care are o eficacitate bună în tratarea grîului contra mălurii pitice care nu poate fi combătută cu fungicidul criptodin. Experimentările se execută la Cooperativa agricolă de producție — Pașcani. Activitatea laboratorului de control agrobiologic contribuie la lărgirea gamei de produse fitofarmaceutice fabricate în combinat și la îmbunătățirea calității acestora.

Știri de export de produse chimice românești

Dezvoltarea industriei chimice a contribuit nu numai la satisfacerea nevoilor economiei naționale, ci și la crearea de disponibilități sporite de produse chimice pentru export.
Volumul livrărilor externe de produse chimice românești a crescut în 1964 cu 40% față de 1963, iar în 1965 sporul este de 70% față de același an.
În comparație cu 1959, cînd se exportau doar 8,7% din totalul producției chimice, procentul a sporit în acest an la 20%. În prezent se exportă peste 200 de produse chimice românești în 65 de țări. Pentru anul 1966 se prevede o creștere valorică a volumului livrărilor de produse chimice cu circa 25% față de 1965.
Se vor exporta pentru prima dată o serie de produse puse la dispoziție de noile unități ale industriei chimice românești.
Astfel, Combinatul petrochimic — Ploiești va livra pentru export polietilenă de înaltă presiune și anhidridă ftalică obținută din *p*-xilen, iar Combinatul de chimizare complexă a gazelor naturale — Craiova va livra butanol, acid acetic și acetat de vinil monomer.
În 1966 volumul valoric la exportul de medicamente va crește cu 41% față de 1965, la cauciuc sintetic se va dubla, la toluen va crește cu 70%, la xilen cu 31%, la îngrășăminte azotoase devine de 3 ori mai mare și la alumină calcinată crește cu 35%.

★

În cursul lunii mai s-au semnat două contracte care însumează circa 70 t gel de silice microporos pentru export, din producția Uzinelor de produse sodice — Ocna Mureș. Unul dintre aceste contracte a fost semnat la București cu reprezentanții firmei «Chemapol» din Praga. Cel de-al doilea contract a fost semnat în R. S. F. Iugoslavia de către Agenția Economică a Republicii Socialiste România din Belgrad și reprezentanții firmei Kemicalija din Zagreb.

★

În luna mai s-a înregistrat o serie de contracte importante pentru export de fluosilicat de sodiu. Contractele, care însumează peste 400 t, au fost încheiate cu firme din patru țări: Ungaria, Austria, Anglia și R.F.G.

★

În ultima perioadă, cîteva firme din Liban și Turcia au achiziționat aproximativ 200 t bicarbonat de sodiu românesc, atît din tipul 98,5% alimentar, cît și din tipul 99% farmaceutic.

★

Exportul de tripolifosfat de sodiu a însumat în luna mai peste 1 000 t. Pe baza acestor contracte, tripolifosfatul de sodiu fabricat la Uzina de îngrășăminte din Valea Călugărească va fi folosit de producătorii de săpun și detergenți din Iugoslavia, Spania, Italia, Japonia și R.F.G.

★

O firmă din S.U.A. a comandat 20 000 t azotat de amoniu, 20 000 t superfosfat granulat și 5 000 t uree. Este prima comandă mai importantă de produse chimice românești primită de la o firmă din această țară. O altă comandă, pentru livrarea a 3 000 t uree românească, a fost primită din India.

★

Din R. D. Vietnam s-au primit comenzi pentru livrarea de antibiotice condiționate (penicilină G, sare potasică, efitard și streptomicină sulfat) și pentru sulfatiazol-substanță, iar cu firma «Medexport» din Moscova s-au încheiat contracte pentru livrarea a 200 t sulfat de bariu corespunzător calitativ la farmacopeea britanică și a 200 000 cutii cu comprimate de hidrazidă izonicotinică.
Este în curs de executare o comandă de circa 20 t benzoat de sodiu pentru Republica Arabă Unită.

Agenți decontaminanți anorganici naturali față de ^{134}Cs și un amestec de ^{90}Sr și ^{134}Cs în apă

V. Galea, E. T. Bîrsan și Ildiko Uray

Printre radionuclizii contaminanți importanți din cauza perioadei lor de înjumătățire se consideră — după ^{90}Sr — ^{137}Cs. În prezent, în toate laboratoarele radiochimice se fac analize pentru depistarea lui, pentru dozarea cantitativă, sau se fac încercări pentru înlăturarea lui din apele de suprafață. În continuarea studiilor noastre cu privire la decontaminarea apelor [1, 2], am încercat să stabilim randamentele care se pot obține față de ^{134}Cs și chiar față de un amestec de ^{90}Sr și ^{134}Cs, întrebuințînd ca decontaminatori diverse materiale tehnice de uz comun. De altfel, eficiența decontaminanților și prețul lor de cost foarte redus au determinat o serie de autori să facă cercetări interesante în această privință.

Randamentele obținute variază după natura și proveniența agenților decontaminanți. Astfel, Cowser și Tamura [3] întrebuințînd var, sodă și argile obțin randamente de 85—92%, Cerrai și colaboratorii [4] obțin cu bentonite randamente de 80%, iar Sachse [5, 6], cu diferite argile, realizează randamente bune, între 95 și 99%. Aproximativ aceleași valori obțin și alți autori [7—9] cu gipsit și chinoptilit. Randamentele sînt foarte apropiate de cele dobîndite cu rășini sintetice [10—13], în schimb prezintă marele avantaj al prețului lor de cost redus. Pe de altă parte, aceste randamente sînt mult superioare altor metode clasice de precipitare întrebuințate la uzine de apă [14], la care randamentul față de ^{134}Cs se ridică la maximum 65%. În cele ce urmează vom prezenta rezultatele noastre obținute cu gips și superfosfat și diferite forme de bentonită, prelucrate din bentonită brută.

Materialul și metoda experimentală

Materialul experimental se compune din:

— soluție de bază $^{134}CsCl$ în apă distilată, cu o activitate de aproximativ 2.10^3 pC;

— soluție de bază $^{90}Sr(NO_3)_2$ în apă distilată, cu o activitate de aproximativ 2.10^3 pC;

— ghips brut, întrebuințat în construcție;

— superfosfat comercial, întrebuințat în agricultură;

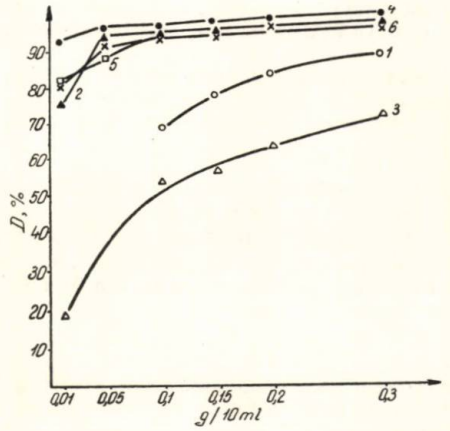


Fig. 1. Randamentele decontaminărilor (D%) față de ^{134}Cs (soluții cu apă distilată), în funcție de cantitatea de agent decontaminant adăugată:
1 — ghips; *2* — bentonită sodiu «B»; *3* — superfosfat; *4* — bentonită H; *5* — bentonită sodiu «A»; *6* — bentonită sodiu brută.

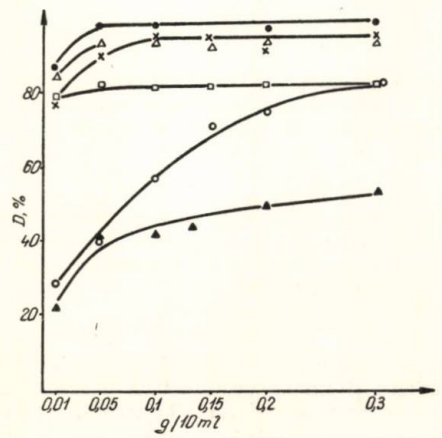


Fig. 2. Randamentele decontaminărilor (D%) față de ^{134}Cs (soluții cu apă din Someșul Mic), în funcție de cantitatea de agent decontaminant adăugată.

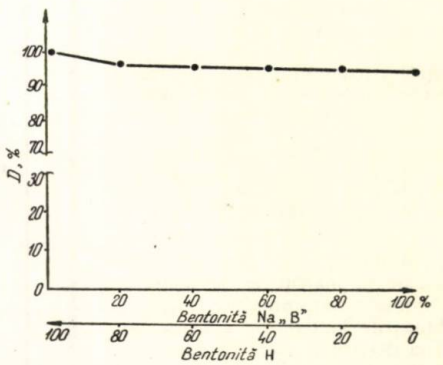


Fig. 3. Randamentele decontaminărilor (D%) față de ^{134}Cs, în funcție de compoziția % (greut./greut.) a unui amestec de doi agenți decontaminanți. bentonită sodiu «B» — bentonită H, luați în cantitate totală de 0,2 g/10 ml,

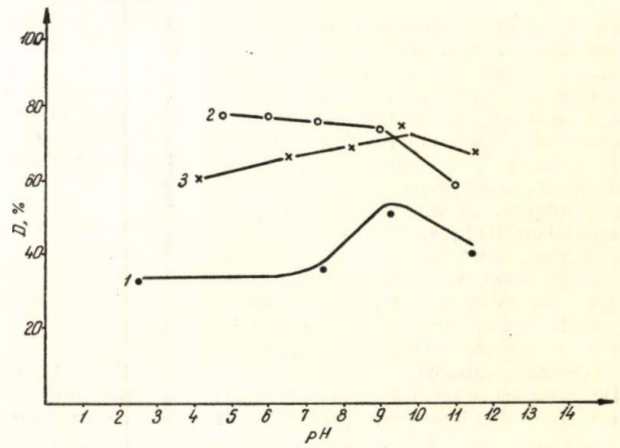


Fig. 4. Efectul *p*H-ului asupra decontaminărilor (D%) față de ^{134}Cs, în soluții cu apă distilată:
1 — bentonită sodiu «B»; *2* — bentonită brută; *3* — ghips.

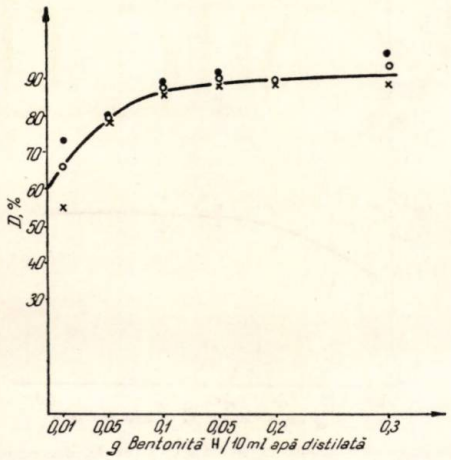


Fig. 5. Randamentele decontaminării (D%) ß totale, decontaminării față de ^{90}Sr și ^{134}Cs, în funcție de cantitatea de bentonită—H adăugată:
x — Cs; ● —Sr; o —Sr și Cs.

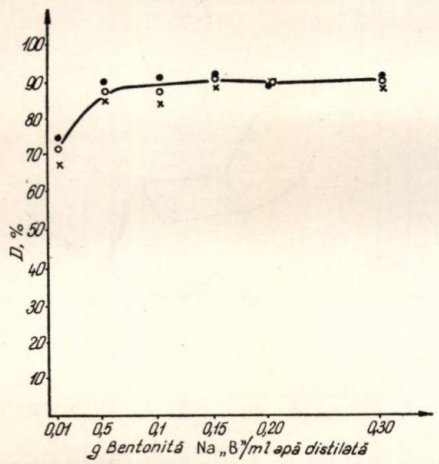


Fig. 6. Randamentele decontaminării (D%) ß totale, decontaminării față de ^{90}Sr și ^{134}Cs, în funcție de cantitatea de bentonită sodiu «B» adăugată:
x — Cs; ● — Sr; o — Sr și Cs.

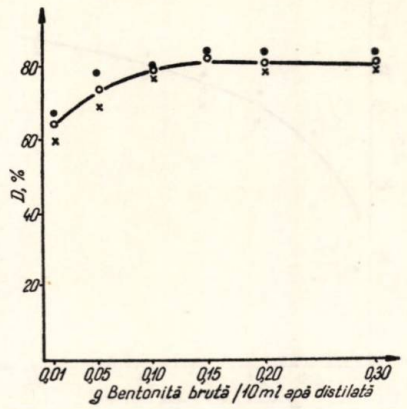


Fig. 7. Randamentele decontaminării (D%) ß totale, decontaminării față de ^{90}Sr și ^{134}Cs, în funcție de cantitatea de bentonită brută adăugată:
x — Cs; ● — Sr; o — total.

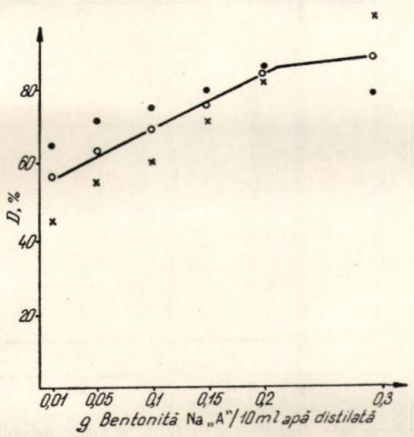


Fig. 8. Randamentele decontaminării (D%) ß totale, decontaminării față de ^{90}Sr și ^{134}Cs, în funcție de cantitatea de bentonită sodiu «A» adăugată:
x — Cs; ● —Sr; o— total.

— bentonită brută;
— bentonită sodiu «A», purificată;
— bentonită sodiu «B», purificată;
— bentonită, forma H, activată [29] prin spălare cu HCl concentrat, uscare la 105°C și calcinare la 450°C.

Măsurătorile s-au efectuat cu un numărător Vakutronik, prevăzut cu un contor G-M VA-Z 310, cu grosimea ferestrei de 2 mg/cm^2.

Metoda experimentală

În toate experiențele, decontaminarea s-a realizat prin amestecare, fiind asemănătoare cu cea din lucrarea noastră anterioară [2]. Agentul decontaminant s-a adăugat la 10 ml soluție de $^{134}CsCl$, cu activitatea menționată anterior. După agitare, pentru obținerea suspensiilor, s-a lăsat în repaus 24 de ore. Apoi s-a separat agentul decontaminant, iar din lichidele supranatante s-a luat cîte o cotă-parte a căror activitate s-a măsurat. Calcularea randamentelor s-a făcut prin raportare la soluții-martor și după corecțiile necesare de autoabsorbție.

S-au făcut experiențe cu următoarele soluții:

— soluție de $^{134}CsCl$ în apă distilată, întrebuințînd fiecare agent decontaminant separat;

— soluție de $^{134}CsCl$ în apă din Someșul Mic încercînd fiecare agent decontaminant în parte;

— soluție de $^{134}CsCl$ în apă distilată, luînd la 0,2 g agent decontaminant, două bentonite în proporții diferite;

— soluție de $^{134}CsCl$ în apă distilată al cărei pH a fost modificat cu acid clorhidric sau cu hidroxid de sodiu la diferite valori;

— alte patru serii de experiențe, ca cele enumerate, în care însă determinarea randamentelor s-a făcut față de un amestec de ^{134}Cs și $^{90}Sr + {}^{90}Y$; cît și de ^{134}Cs și $^{90}Sr + {}^{90}Y$ în parte. În probele respective soluțiile s-au făcut cu $^{134}CsCl$ și $^{90}Sr(NO_3)_2$, în echilibru cu ^{90}Y. Determinarea activităților, luate în parte, s-a făcut prin întrebuințarea filtrelor de aluminiu.

Rezultate și discuții

În cazul soluțiilor de $^{134}CsCl$ cu apă distilată, randamentele pentru toate formele de bentonite sînt de peste 90% (fig. 1). De asemenea, un randament bun poate fi considerat cel dat de ghips (80%), mai ales la cantități mai mari luate în lucru. Întrebuințînd soluții făcute cu apă dintr-un rîu pentru a se vedea influența sărurilor, pe care o astfel de apă le conține în mod normal, asupra randamentelor anterioare, se observă (fig. 2) că la unii agenți se menține același randament bun (bentonită H, bentonită brută și bentonită sodiu «B»), pe cînd la alți agenți randamentul scade uneori destul de substanțial: ghipsul cu 8%, superfosfatul cu 13% și bentonita sodiu «A» cu 15% (la valoarea lor de 0,2 g/10 ml, din figura 1).

Dacă decontaminarea s-a făcut cu un amestec de bentonite, adică bentonită H și bentonită sodiu «B», luate în proporții diferite (fig. 3), nu s-au obținut randamente mai bune decît în cazul bentonitei H singular (cu randamente și așa foarte bune), ci în general media valorilor este corespunzătoare celor două bentonite.

În figura 4 se prezintă randamentele obținute în funcție de modificarea pH-ului cîtorva soluții. Din datele prezentate rezultă că pentru ghips și bentonita sodiu «B» pH-ul este cuprins între 9 și 10, iar cu bentonita brută este preferabil să se lucreze la un pH acid.

Rezultatele decontaminării (totale și parțiale), cu agenții noștri, a soluțiilor în apă distilată conținînd un amestec de radionuclizi ^{90}Sr și ^{134}Cs sînt reprezentate în figura 5 (pentru bentonită H), figura 6 (pentru bentonită sodiu «B»), figura 7 (pentru bentonită brută), figura 8 (pentru bentonită sodiu «A»), figura 9 (pentru

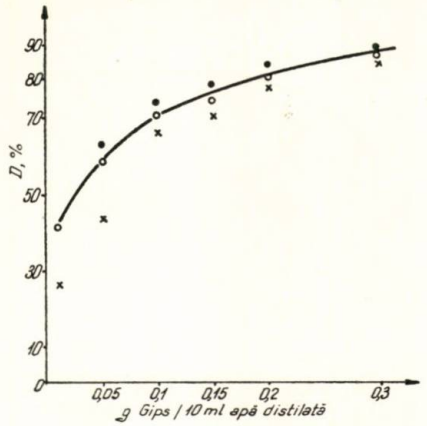


Fig. 9. Randamentele decontaminării (D%) ß totale, decontaminării faţă de ^{90}Sr şi ^{134}Cs., în funcţie de cantitatea de ghips adăugată:
x—Cs; ● —Sr; o—total.

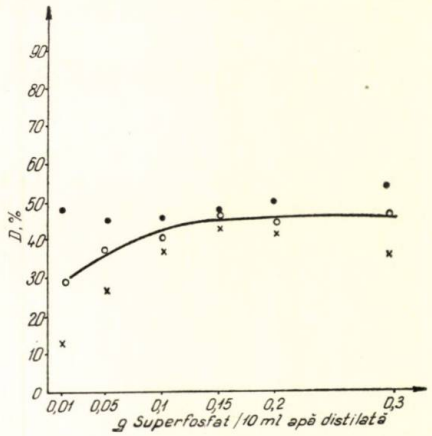


Fig. 10. Randamentele decontaminării (D%) ß totale, decontaminării faţă de ^{90}Sr şi ^{134}Cs, în funcţie de cantitatea de superfosfat adăugată:
x—Cs; ●—Sr; o—Cs şi Sr.

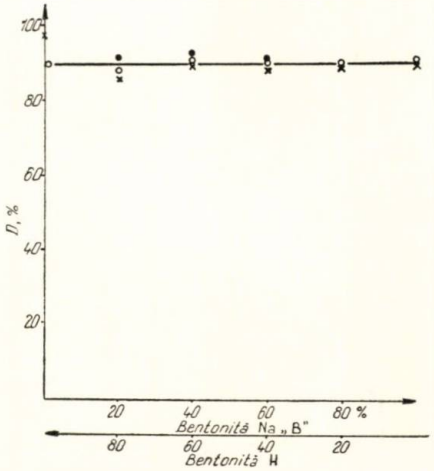


Fig. 11. Randamentele decontaminării (D%) ß totale, decontaminării faţă de ^{90}Sr şi ^{134}Cs, în funcţie de compoziţia % (greut./greut.) a unui amestec de doi agenţi decontaminanţi, bentonită sodiu « B »—bentonită H luaţi în cantitate totală de 0,2 g/10 ml:
x—Cs; ● —Sr; o—Cs şi Sr.

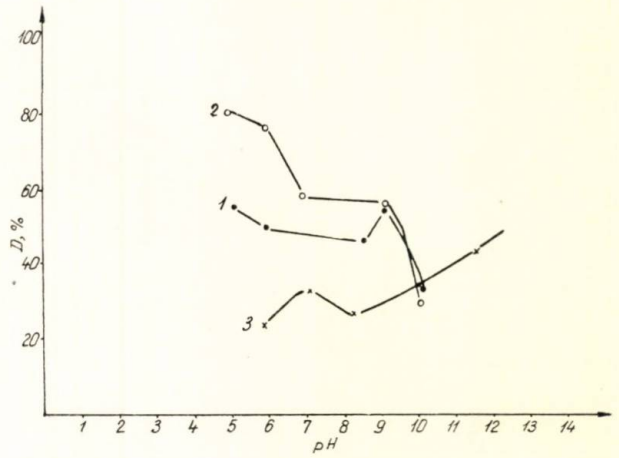


Fig. 12. Efectul *p*H-ului asupra decontaminării (D%) ß totale, în soluţii cu apă distilată:
1 — bentonită sodiu « B »; *2* — bentonită sodiu brută; *3* — ghips.

ghips) şi figura 10 (pentru superfosfat). Între acestea se pot observa trei grupe distincte în privinţa randamentului decontaminării totale: grupa I, cu randamente foarte bune (90%), formată din bentonita H şi bentonita sodiu « B »; grupa II, cu randamente mulţumitoare (80—85%), formată din bentonită brută, bentonită sodiu « A » şi ghips şi, în fine, superfosfatul, care ne-a furnizat randamente slabe (45%). Pe de altă parte, comparînd aceste date cu cele din figura 1 (lucrarea prezentă) şi cu cele din figura 1 [2], se poate vedea că în general randamentele corespunzătoare ale ^{134}Cs sînt ceva mai mici decît atunci cînd este singur, iar randamentele corespunzătoare ^{90}Sr sînt ceva mai mari.

Dacă se întrebuinţează un amestec din agenţii decontaminanţi din grupa I, adică bentonită H, bentonită sodiu « B » (fig. 11), se obţin rezultate concludente, ca cele din figurile 5 şi 6, randamentele stabilizîndu-se la 90%.

Se pare că o cuplare de astfel de bentonite prezintă cele mai mari avantaje, în special în cazul amestecului de radionuclizi ^{134}Cs şi ^{90}Sr.

În figura 12 sînt reprezentate randamentele obţinute cu unii dintre agenţii decontaminanţi în funcţie de modificarea *p*H-ului. După cum se poate vedea, nu există corelaţii semnificative, dar se vor ridica probleme în cazul recomandării pentru aplicaţiile practice.

Concluzii

Cercetînd randamentele decontaminării, prin amestecare, faţă de soluţiile conţinînd ^{134}Cs, singur sau împreună cu ^{90}Sr, s-au constatat următoarele:

— Probele în care soluţiile conţin numai ^{134}Cs dau randamentele cele mai bune cu bentonitele.

— Asupra acestor randamente sărurile dintr-o apă de suprafaţă au un efect depresor; valori mai eficace prezintă bentonita H, bentonita sodiu «B» şi bentonita brută.

— Pentru a asigura securitatea unei bune decontaminări din aceste soluţii, este recomandabil a se folosi un amestec de bentonită H şi bentonită sodiu « B ».

— În cazul soluţiilor conţinînd pe lîngă ^{134}Cs şi ^{90}Sr (în echilibru cu ^{90}Y), cele mai bune rezultate în decontaminări le prezintă bentonita H şi bentonita sodiu « B », siguranţa unor randamente bune, în acest caz, fiind asigurată de un amestec de bentonite, forma H şi sodiu « B ».

— În toate cazurile nu se recomandă o modificare a *p*H-ului apelor, care, fără a aduce o îmbunătăţire prea marcantă a randamentelor, aduce, în schimb, o marcantă ridicare a preţului de cost al decontaminării.

Bibliografie

1. Galea, V., Bîrsan, E. T. şi Uray, I. În: Igiena, sub tipar.
2. Galea, V., Bîrsan, E. T. şi Uray, I. Decontaminarea apelor conţinînd $^{90}Sr+^{90}Y$ cu ghips şi bentonită. În: Rev. Chim., **16**, nr. 7, iul. 1965, p. 318
3. Cowser, K. E. şi Tamura, T. În: Health Phys., 9, 1963, p. 687.
4. Cerrai, E., Scaroni, A. şi Triulzi, C. În: Energ. Nucl. (Milano), 7, 1960, p. 253.
5. Sachse, G. şi Leibnitz, E. În: Kernenergie, 4, 1961, p. 697.
6. Sachse, G. În: Kernenergie, 5, 1962, p. 554.
7. Blanco, R. E. şi Struxness, E. G. În: USAEC, Report ORNL—TM, 1963, p. 376.
8. Mathers, W. S. şi Vatson, L. C. În: AECL, 1962, p. 521.
9. Baker, B. L. şi Wilson, T. H. În: USAEC, Report TID, 1962, p. 19, 189.
10. Holcomb, R. R. În: USAEC, Report ORNL, 1963, p. 3 322.
11. Brooksbank, R. E., Browder, F. N., Holcomb, R. R. şi Whitson, W. R. În: USAEC, Report ORNL (p. II), 1963, p. 3 349.
12. Higgins, I. R. şi Philippi, C. G. În: USAEC, Report ORO, 1963, p. 604.
13. Higgins, I. R., Philippi, C. G. şi Jones, J. D. În: USAEC, Report ROO, 1963, p. 604.
14. Frost, C. R., În: J. AWWA, 55, 1963, p. 581.

Catedra de toxicologie, I.M.F. — Cluj şi Laboratorul de igiena radiaţiilor, Institutul de igiena şi protecţia muncii — Cluj

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Cercetătorii sovietici au pus la punct o metodă de separare prin distilare a doi componenţi lichizi prin folosirea de săruri solubile în unul dintre componenţi, ca adaos. Experienţele făcute cu un amestec de alcool, apă şi un mol de clorură de calciu la litru de amestec au dus la rezultate foarte interesante. Ca alcooli au fost folosiţi metanolul, etanolul, *n*-propanolul şi *i*-propanolul. În cazul amestecului etanol—apă s-a constatat că în prezenţa clorurii de calciu nu mai are loc formarea de azeotrop. Acelaşi fenomen s-a constatat şi în cazul propanolului şi izopropanolului. În cazul metanolului, care nu formează în condiţii obişnuite de distilare un azeotrop prin adaos de clorură de calciu, creşte volatilitatea relativă a metanolului. În cazul amestecului etanol—apă, prin adăugarea unei cantităţi mai mari de clorură de calciu, la o raţie minimă de reflux, numărul teoretic de talere este de circa cinci ori mai mic, iar necesarul de abur cu 20% mai mic decît la distilarea normală. Această metodă poate fi aplicată la deshidratarea alcoolului. În acest caz instalaţia constă dintr-o coloană de distilare, un condensator şi un vas de amestec. Condensatorul se împarte în două părţi: o parte este refluxată direct în coloană, în timp ce cealaltă, înainte de a intra în coloană, este amestecată cu clorura de calciu. Alcoolul absolut este evacuat pe la partea superioară a coloanei. Sarea este recuperată din soluţia de la baza coloanei şi poate fi folosită pentru o nouă distilare.

★

Procesul de diazotare a aminelor primare, larg folosit în industria de coloranţi, necesita pînă acum cantităţi mari de gheaţă, pentru a menţine temperatura de reacţie coborîtă şi pentru a preveni descompunerea produselor rezultate din reacţie. Cercetări recente efectuate în R. F. Germană de realizare a diazotării în proces continuu pe un evaporator cu film de tip Luva au dovedit că răcirea se poate face cu apă în loc de gheaţă şi că temperatura optimă de reacţie este cuprinsă între 20 şi 45°C, datorită timpului scurt în care aceasta are loc în aparat. O îmbunătăţire de dată mai recentă constă în realizarea unui reactor care seamănă cu un injector cu o zonă de amestecare urmată de o zonă cu diametru mai mare, în care are loc reacţia propriu-zisă.

Pentru limpezirea apelor, în R. P. Ungară s-a pus la punct un procedeu conform căruia, prin modificarea actualelor instalaţii, se măreşte capacitatea de trei ori şi se reduc simţitor costurile.
Procedeul constă din folosirea unui hidrociclon şi a unui decantor vertical prevăzut cu dispozitive de excavare a nămolurilor.

★

Folosirea xilanilor ca agenţi de cuplare la răşinile termoplastice armate cu fibre de sticlă măreşte la dublu rezistenţa acestora. Utilizarea xilanilor la răşini termorigide, pentru a mări rezistenţa acestora, este cunoscută de mai mulţi ani. În prezent aceşti agenţi încep să fie folosiţi la polistiren armat cu fibre de sticlă, imprimînd acestuia proprietăţi care permit utilizarea materialelor plastice în locul metalelor supuse la solicitări mecanice.

★

Recent a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea azotatului de argint ultrafin, cu o concentraţie de 99,9999%. Azotatul de argint de această puritate este folosit în industria fotografică, în galvanoplastie, pentru fabricarea sărurilor de argint drept catalizatori şi la fabricarea etilenoxidului.
Noul procedeu constă în pulverizarea barelor de argint cu o puritate de 99,95% într-o soluţie de acid azotic de 45%, la o temperatură de 72°C, în prezenţa unui curent de oxigen. Soluţia obţinută este trecută printr-un strat de pulbere de argint pentru neutralizarea acidului azotic nereacţionat. Gazele care se degajă în timpul operaţiei de dizolvare a argintului în acid azotic şi care sînt în principal alcătuite din oxizi de azot sînt absorbite într-un turn de spălare cu apă, pentru obţinerea unei soluţii diluate de acid azotic, care se concentrează pe parcurs prin recirculare.
Soluţia de azotat de argint este filtrată peste o sită din oţel inoxidabil pentru reţinerea suspensiilor, şi apoi supusă unei purificări chimice la cald. Purificarea constă în introducerea în soluţia de azotat, de argint a unei soluţii de oxid de argint. care ridică *p*H-ul amestecului la 5,8—6,1. La acest *p*H impurităţi ca staniul, cuprul, fierul, siliciul, magneziul, calciul şi plumbul precipită sub formă de hidroxizi insolubili. În continuare, platina şi alte metale nobile care pot fi prezente în soluţie sînt reduse cu ajutorul luminii ultraviolete, care hidrolizează sărurile acestor metale prin fotodescompunere. Soluţia de azotat de argint este filtrată apoi din nou pe un filtru din oţel inoxidabil şi apoi este trecută printr-o coloană cu oxid de aluminiu. Acesta deţine rolul de schimbător de ioni şi reţine ultimele impurităţi metalice prezente în soluţie. După această ultimă purificare, soluţia de azotat de argint este evaporată şi cristalizată într-o instalaţie automatizată, care înregistrează principalii parametri funcţionali, ca: presiunea de vapori, densitatea, nivelul soluţiei etc. Azotatul de argint cristalizat este centrifugat, spălat prin pulverizare cu apă şi apoi redizolvat în apă pentru obţinerea unei soluţii cu o concentraţie de 70%. Această soluţie este filtrată şi apoi introdusă într-un cristalizator, din care cristalele obţinute sînt separate prin centrifugare şi apoi uscate.

★

Depozitarea soluţiilor apoase de formaldehidă prezintă dificultăţi datorită necesităţii menţinerii acestora la temperaturi relativ ridicate, pentru a evita precipitarea paraformaldehidei. Dar folosirea acestor temperaturi determină apariţia unor reacţii secundare care duc în mod inerent la pierderi de formaldehidă. Printre aceste reacţii figurează oxidarea formaldehidei la acid formic, formarea de metilal, care este catalizat în mediu acid, precum şi reacţia Cassizzaro, care duce la formarea de metanol şi acid formic. Adiţia de mici cantităţi de metanol pentru a evita precipitarea paraformaldehidei, în afara faptului că scumpeşte preţul formaldehidei, împiedică utilizarea ei în anumite domenii.
Cercetări recente au permis stabilirea unei alte metode de conservare a soluţiilor de formaldehidă la temperaturi între 15 şi 30°C. Această metodă reduce aciditatea soluţiilor şi formarea de produse secundare. Metoda elaborată constă din adiţia unei soluţii coloidale cu masă moleculară mare, în proporţie de sub 0,1% în raport cu greutatea formaldehidei. Drept coloid se utilizează hidroxipropilmetilceluloza, care este solubilă în apă rece. Acest coloid are un conţinut de 28—30% grupe metoxi şi de 7—12% grupe hidroxipropil.
La o soluţie apoasă proaspăt preparată de 40% formaldehidă şi 1% metanol, prin adaos de 10 p.p.m. hidroxipropilmetilceluloză, în raport cu cantitatea efectivă de formaldehidă, după o conservare de opt săptămîni la o temperatură de sub 30°C nu s-au observat tendinţe de polimerizare vizibile.

★

Pentru prepararea bioxidului de clor, care constituie în prezent principalul agent de înălbire în industria hîrtiei şi celulozei, recent s-a pus la punct în S.U.A. şi Canada un nou procedeu, care constă dintr-o modificare a procedeului Hooker. Acesta constă din tratarea cloratului de sodiu cu clorură de sodiu şi acid sulfuric, cu obţinerea de bioxid de clor şi sulfat de sodiu. Bioxidul de clor degajat este diluat cu aer, în timp ce în masa de reacţie reziduală de sulfat de sodiu se află acid

sulfuric, ioni ClO_3^- şi Cl^-, a căror prezenţă este necesară pentru menţinerea echilibrului reacţiei.
Noul procedeu constă în separarea sulfatului de sodiu din masa de reacţie prin cristalizare, în vederea recirculării soluţiei rămase care conţine ioni ClO_3^- şi Cl^- pentru a îmbunătăţi randamentul de fabricaţie.
Cercetările efectuate au dus la concluzia că prin alegerea condiţiilor de concentraţie şi temperatură corespunzătoare se poate cristaliza sulfatul de sodiu sub formă de decahidrat, care poate fi separat prin filtrare. Pentru această cristalizare se folosesc două părţi soluţii reziduale şi trei părţi soluţii proaspete. Această soluţie conţine 3,2 moli clorat de sodiu, 3,36 moli clorură de sodiu şi 10 moli acid sulfuric. Amestecul de soluţii reziduale şi de soluţie proaspătă este introdus în instalaţia de cristalizare, unde este menţinut la temperatură joasă, pentru cristalizarea sulfatului de sodiu decahidrat. După cristalizare, masa de reacţie se prezintă sub forma unui nămol, iar după filtrare este reutilizat filtratul prin adăugarea unei cantităţi suplimentare de acid sulfuric.
Bioxidul de clor format este trecut printr-un absorber cu apă, în care acesta se dizolvă, în timp ce clorul liber nereţinut este absorbit şi neutralizat într-o soluţie de hidroxid de sodiu pentru fabricarea de hipoclorit.

★

Institutul sovietic pentru combustibili a pus la punct în cadrul complexului de la Selawat un nou procedeu de preparare a etilenei. Procedeul se bazează pe o oxidare parţială şi poate fi aplicat într-o instalaţie de cracare termică existentă. Noul procedeu evită formarea de depozite şi duce la randamente mai mari, întrucît pierderile de materii prime reprezentate de bioxidul de carbon şi de hidrogen nu reprezintă decît 1% din carbonul conţinut în materia primă. Folosind ca materie primă uleiuri minerale, se obţin randamente de 29% etilenă, 12% propilenă, 3% butilenă, 2,5% butadienă şi 17% compuşi aromatici. Dacă se porneşte de la etan, randamentul în etilenă atinge 70%, iar dacă se pleacă de la propan se obţin 43% etilenă şi 15% propilenă. În cazul folosirii butanului ca materie primă se obţin 35% etilenă, 15% propilenă şi butilenă şi 3% butadienă.
Procedeul prezintă un interes deosebit pentru lărgirea bazei de materii prime petrochimice în condiţii avantajoase.

★

Pentru ignifugarea hîrtiei, a cartonului şi a materialelor textile neţesute se foloseşte o emulsie a unui copolimer de clorură de viniliden. Avantajul acestui produs constă în faptul că el este insolubil în apă, şi, ca urmare, produsele ignifugate pot fi imersate în apă şi suportă acţiunea ploii fără să-şi piardă proprietăţile ignifuge. Acest fapt permite utilizarea produsului menţionat la ignifugarea hîrtiei folosite ca electroizolant, iar în prezent se fac încercări de ignifugare pentru materialele de construcţie combustibile, precum şi pentru ţesături industriale.
Emulsia aplicată este un amestec în părţi egale de clorură de viniliden şi oxid de staniu, avînd un conţinut în substanţă uscată de 56%.
Ignifugarea hîrtiei se face prin saturare cu emulsie. Hîrtia destinată impregnării trebuie să fie suficient de poroasă pentru a absorbi cu rapiditate emulsia şi suficient de rezistentă în stare umedă pentru a suporta tensiunile la care este supusă în maşina de impregnare. Cantitatea de emulsie necesară impregnării exprimată în substanţă uscată depinde de grosimea şi de porozitatea hîrtiei şi variază între 5 şi 60% din greutatea hîrtiei.

★

Noi polimeri conducători de electricitate au început să fie industrializaţi în Anglia în vederea aplicării lor pe ţesături destinate încălzirilor în industrie şi agricultură. Noii polimeri conductori de electricitate suportă eforturi mecanice, ca îndoiri, vibraţii, tracţiuni pînă la temperatura de 180°C.
Printre utilizările cele mai interesante ale acestor polimeri se numără pături şi îmbrăcăminte, ţesături pentru învelirea conductelor şi a recipientelor, cearşafuri pentru încălzirea paturilor etc.
Ţesăturile de bază peste care se aplică polimerii conductori de electricitate sînt fie pe bază de poliesteri, în cazul în care temperatura de încălzire nu depăşeşte 80°C, fie din fibre de sticlă, în cazul în care temperatura de încălzire necesară este mai mare.

★

În anul viitor, în S.U.A. se va pune în funcţiune o instalaţie de aluminizare continuă a tolelor de oţel. Procedeul de aluminizare adoptat constă din vaporizarea aluminiului într-o cameră în care vidul se realizează cu ajutorul unui fascicul de electroni. Prin trecerea tolelor prin camera de vid, acestea se acoperă cu un strat subţire de aluminiu, asemănător celui depus pe cale electrolitică.
Noul procedeu de aluminizare permite obţinerea unui strat continuu şi aderent. Tabla de oţel aluminizată va înlocui în industria conservelor tabla de oţel cositorită, faţă de care revine mai ieftină.

★

Studii efectuate în U.R.S.S. cu privire la utilizarea de săruri ca adaos la betoanele turnate pe timp de iarnă au dus la concluzia că, spre deosebire de clorura de calciu şi de clorura de amoniu, care formează eflorescenţe de cristale pe betoane şi sînt corosive pentru oţel, carbonatul de potasiu nu prezintă aceste dezavantaje. El permite turnarea betonului pînă la temperatura de −20°C. Cea mai mare parte a carbonatului de potasiu fabricat în U.R.S.S. rezultă ca subprodus la fabricarea aluminei din nefelină. Produsul rezultat, cu un conţinut de 97—98% K_2CO_3, costă de patru ori mai ieftin decît carbonatul de sodiu fabricat prin procedeul amoniacal.
Obţinerea carbonatului de potasiu la un preţ atît de avantajos va permite extinderea utilizării acestui produs în agricultură, ca îngrăşămînt potasic în locul clorurii sau sulfatului de potasiu.

★

În R. F. Germană a început fabricarea de poliizobutilene cu greutăţi moleculare variind între 100 000 şi 200 000. Aceste produse se caracterizează printr-o înaltă puritate, fiind lipsite practic de duble legături şi de impurităţi. De asemenea, ele se caracterizează printr-o mare transparenţă, stabilitate bună la colorare, rezistenţă la îmbătrînire şi la ozon, printr-o mare inerţie chimică şi printr-o bună impermeabilitate la umiditate.

★

O nouă peliculă pe bază de policlorură de vinil a început să fie utilizată în Anglia pentru protejarea metalelor. Înainte de aplicare, suprafaţa acestora trebuie degresată şi curăţată de rugină. Pentru aplicarea peliculei de policlorură de vinil nu este necesară folosirea vreunui agent adeziv. Pelicula protectoare se aplică prin pulverizare şi apoi, după aplicare, obiectele sînt supuse unei coaceri de circa 10 min la temperatura de 200°C. Pelicula astfel aplicată este flexibilă şi aderentă atît pe oţeluri cît şi pe aluminiu.

★

În U.R.S.S. s-au efectuat cercetări extinse cu privire la utilizarea polimerilor organici conţinînd bor şi siliciu la fabricarea de produse adezive rezistente la temperaturi înalte. Pe baza lucrărilor efectuate a reieşit că cele mai bune rezultate se obţin cu polimerii preparaţi prin reacţia dintre feniltrioxisilan sau un amestec alcătuit din acest compus şi fenildietoxisilan şi acid boric.

★

În Japonia se construieşte o instalaţie-pilot pentru fabricarea de monofilamente de politetrafluoretilenă cu o capacitate de producţie zilnică de 50 kg. Noile fibre, dacă nu vor putea fi utilizate în industria textilă, datorită preţului de cost relativ ridicat, vor fi folosite, în schimb, la confecţionarea pînzelor filtrante şi a altor ţesături tehnice. De asemenea se prevede şi fabricarea unei noi fibre care va fi alcătuită dintr-un amestec de politetrafluoretilenă şi policlorură de vinil.

★

În Japonia, la Facultatea de ştiinţe a Universităţii din Osaka s-a studiat o serie de catalizatori pentru polimerizarea acetaldehidei în vederea obţinerii unor polimeri stabili. Rezultatele bune obţinute au determinat brevetarea catalizatorilor folosiţi. Aceşti catalizatori sînt de tip organo-aluminici. Ei permit obţinerea unor polimeri termoplastici care pot fi prelucraţi şi sub formă de fibre. Răşinile de poliacetaldehidă sînt mai flexibile decît cele din poliformaldehidă, iar fibrele obţinute sînt asemănătoare celor poliamidice.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Transferul de masă la adsorbţia bioxidului de carbon pe cărbune activ în coloane cu umplutură. Se descriu experienţele efectuate pentru determinarea transferului de masă la adsorbţia CO_2 pe cărbune activ şi se prezintă schema instalaţiei experimentale utilizate. În prima serie de experienţe s-a determinat influenţa vitezei curentului gazos asupra coeficientului de transfer de masă la un consum constant de cărbune activ şi s-a constatat că acest coeficient creşte cu mărirea vitezei curentului gazos. În a doua serie de experienţe s-a determinat influenţa granulaţiei cărbunelui asupra coeficientului de transfer de masă şi s-a constatat că valoarea acestuia nu depinde de dimensiunile granulelor umpluturii. Coloanele cu umplutură, avînd o rezistenţă hidraulică redusă, o construcţie simplă şi o funcţionare economică, sînt recomandate pentru asimilare în practica tehnologică industrială.

Kaveţki, G. D., Akopian, L. A. şi Planovski, A. N. Him. Nef. Maşinostr., nr. 4, apr. 1965, p. 23–25.

Purificarea gazelor reziduale toxice şi urît mirositoare în procesele din industria chimică. În numeroase procese de fabricaţie din industria chimică se produc gaze reziduale corosive, toxice sau rău mirositoare. Normele de igienă publică impun purificarea şi dezodorizarea acestor gaze înainte de a le da în atmosferă. După o scurtă prezentare a tipurilor de impurităţi gazoase din atmosferă şi a modului lor de acţiune, se trece în revistă procedeele de purificare a gazelor reziduale, şi anume: absorbţia în apă sau dizolvanţi adecvaţi, adsorbţia pe cărbune activ (cu şi fără recuperarea componentelor utile) şi combustia catalitică (procedeele Degussa-Schilde şi Kavag). Fiecare procedeu este ilustrat prin scheme tehnologice, prezentarea aparaturii respective fiind însoţită şi de consideraţii de ordin tehnico-economic.

Rüb, F. Chemiker – Z., **89**, nr. 6, mart. 1965, p. 187–193.

Instalaţie de laborator pentru absorbţia acidului fluorhidric. În vederea stabilirii materialului de construcţie indicat pentru absorbţia acidului fluorhidric gazos, s-a studiat stabilitatea unor materiale în soluţii de 37% HF. Dovedindu-se drept cea mai indicată polietilena, s-au construit din acest material generatorul de HF gazos, omogenizatorul şi absorberul. Fritele au fost confecţionate prin sinterizarea parţială a pulberii de polietilenă de granulaţie corespunzătoare. Se dă schema aparaturii.

Uhrova, M. şi Malinovsky, M. Chem. Zvesti, **19**, nr. 4, apr. 1965, p. 302–309.

Optimalizarea şi controlul unui proces continuu cu reciclare. Se examinează optimalizarea unui proces chimic care este condus într-un reactor catalitic, cu schimb termic, în care reacţia principală este însoţită de reacţii secundare. Problema optimalizării este analizată ţinîndu-se seamă de debitul reactanţilor, temperatura lor la intrare în reactor şi cantitatea de căldură schimbată, presupunîndu-se că cantităţile de produse secundare formate corespund unei valori determinate şi condiţiei stoichiometrice a reciclului.
Ca exemplu semnificativ de aplicare a metodei se consideră reacţia de dehidrogenare a butanului la butene.

Carrà, S. şi Carosella, V. Ing. Chim. Ital., **1**, nr. 3, mai-iunie 1965, p. 92–95.

Un model matematic al unei distilări cu mai multe componente. Cu ajutorul unui program de calculator electronic a fost analizată performanţa unei coloane de distilare a metanolului în vederea evaluării hidrodinamicii talerelor şi eficacităţii locale. Rezultatele obţinute au fost utilizate apoi pentru calcularea variaţiilor de concentraţie de la taler la taler. Rezultatele calculate şi cele măsurate sînt în bună concordanţă.

Gelbin, D. Britt. Chem. Eng., **10**, nr. 5, mai 1965, p. 301–303.

Determinarea suprafeţei de contact dintre faze şi a coeficienţilor de transfer de masă în faza lichidă pe talere perforate. Se prezintă metoda şi rezultatele obţinute la determinarea suprafeţei de contact dintre faze în cazul coloanelor cu talere perforate şi al coeficienţilor de transfer de masă în fază lichidă.
Experienţele au fost efectuate pe o coloană cu secţiune dreptunghiulară (100 × 100 mm) din polimetacrilat de metil, compusă din două tronsoane, între care s-a introdus o placă perforată din policlorură de vinil. Experienţele au fost efectuate cu amestecul aer-apă.
Pe baza determinărilor efectuate s-a stabilit atît relaţia dintre suprafaţa specifică de contact şi rezistenţa hidraulică a talerului, cît şi cea dintre coeficientul de transfer de masă şi viteza lichidului.

Rodionov, A. I. şi Kaşnikov, A. M. J. Prikl. Him., **38**, nr. 5, mai 1965, p. 1 063–1 068.

O construcţie îmbunătăţită a unui schimbător de căldură.

Bergwerk, W. Brit. Chem. Eng., **10**, nr. 5, mai 1965, p. 323–325.

Calculul regimului optim de temperatură al procesului de polimerizare a etilenei iniţiat cu oxigen

Şathan, F. A. Plasticeskie Massî, nr. 4, apr. 1965, p. 10–13.

Determinarea grafică a productivităţii filtrului rotativ cu vid în funcţie de viteza de rotaţie a tamburului

Rozkidalek, I. Him. i Neft. Maşinostr., nr. 4, apr. 1965, p. 4–5.

CHIMIE FIZICĂ

Influenţa oxigenului asupra fotoconductibilităţii cristalelor de antracen. S-a cercetat influenţa oxigenului asupra mărimii, cineticii şi caracteristicilor voltamperice şi optice ale fotocurentului în cristale de antracen. Fotoconductibilitatea în atmosferă de oxigen este condiţionată în principal de formarea unei forme instabile de fotooxizi ai antracenului. Mărimea fotocurentului creşte cu mărimea presiunii oxigenului.
La iluminare, I variază exponenţial cu timpul, exponentul fiind proporţional cu intensitatea L a luminii incidente. Lumina participă atît la formarea cît şi la descompunerea fotooxizilor. În oxigen sau aer, dependenţa I de λ, este determinată în special de variaţia coeficientului de absorbţie, iar în vid, de energia fotonilor incidenţi. Îndepărtarea atentă a oxigenului din cristal duce la modificarea cineticii, a caracteristicilor optice şi a dependenţei I de λ, cristalul de antracen posedînd o fotoconductibilitate proprie.

Slobodianik, V. V. şi Faibiş, A. N J. Fiz. Him., **39**, nr. 5, mai 1965, p. 1 042–1 051.

Spectrele de absorbţie ale atomilor de aluminiu, galiu, indiu şi taliu. Se descriu spectrele de absorbţie în domeniul 2 300–2 000 Å ale AlJ, GaJ, InJ şi TlJ, clasificîndu-se 47 linii spectrale ale AlJ, 61 linii spectrale ale GaJ, 14 linii ale InJ şi 25 linii spectrale ale TlJ, care apar la tranziţii $^2P^0_{1/2,\,3/2} - {}^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2,\,5/2}$. Se dau date noi, mai precise, pentru potenţialele de ionizaţie ale CaJ, SrJ, BaJ, AlJ, GaJ, InJ, TeJ, obţinute din curbele defectului cuantic. S-a stabilit că termenii $^1P^0_1$ ai CaJ, SrJ, BaJ, $^2S_{1/2}$, $^2D_{3/2,\,5/2}$ ai AlJ, GaJ, InJ şi TeJ, care se găsesc în apropierea limitelor seriei, sînt descrişi satisfăcător prin formula Ritz.

Penkin, N. P. şi Şabanova, L. N. Opt. Spektroskopiia, **18**, nr. 5, mai 1965, p. 749–755.

Studiul proceselor de îmbătrînire a condensatelor de vid. S-au studiat mecanismul de condensare şi transformările structurale care au loc la condensarea sulfului pur şi a aliajelor sale cu Ag, Cd, Zn, precum şi a aliajului Sb–Se în cursul menţinerii la temperatura camerei timp de 2 şi 5 ani. S-au determinat compoziţia fazică şi microduritatea condensatelor de Cd–S în stare iniţială şi după îmbătrînire.
S-a stabilit că procesul de îmbătrînire a soluţiei solide de Cd–S la temperatura camerei este însoţit de separarea cristalelor filiforme (5–18% at S) şi conice (18–50% at S) de cadmiu, iar în aliajele bogate în sulf (70–80% at. S) apar monocristale de sulf. În condensatele de Sb–Se supuse la îmbătrînire timp de 5 ani la temperatura camerei au apărut de asemenea cristale filiforme.

Palatnik, L. S., Naboka, M. N. şi Gladkih, N. T. Kristallografiia, **10**, nr. 3, mai-iunie 1965, p. 399–404.

Diagrame de compoziţie pentru cristale crescute din topituri de oxizi. Prin răcirea lentă a unor soluţii formate din mai mulţi oxizi în stare topită se pot obţine monocristale dintr-una din faze. Au fost stabilite diagramele de compoziţie ce indică limitele aproximative în care pot creşte diferite cristale, pentru o serie de sisteme ($MoO_3-Ga_2O_3-Sm_2O_3$, $PbO/PbF_2-Ga_2O_3-SmO_3$, $PbO/PbF_2-Fe_2O_3-Sm_2O_3$, $B_2O_3-Fe_2O_3-Li_2O$ şi $MoO_3-Gd_2O_3-Na_2O$). Tehnica de lucru constă în amestecarea componentelor şi încălzirea lor timp de cîteva ore la temperatură superioară punctelor de topire, răcirea lentă a topiturii cu o viteză de circa 1—5°C/h pînă la temperatura de 800°C şi apoi răcire rapidă pînă la temperatura ambiantă.

Schieber, M. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, nr. 3, mart. 1965, p. 553—557.

Studii de echilibru asupra unor complecşi ai acidului propilendiaminotetraacetici cu ioni de metale bivalente. Cu ajutorul unei metode polarografice s-au determinat constantele de stabilitate relative ale unor complecşi ai acidului propilendiaminotetraacetic cu Co, Ni, Zn, Cd, Pb. Valorile acestor constante nu sînt concordante cu valorile raportate în literatura de specialitate, dar sînt aproape similare cu valorile corespunzătoare ale complecşilor etilendiaminotetraacetici respectivi.

Tanaka, N. şi Ogino, H. Bull. Soc. Chim. Japan, 38, nr. 3. mart. 1965, p. 439—442.

Formarea de micelii ale unor sulfaţi de alchil în amestecul dioxan-apă. Formarea de micelii de agenţi activi de suprafaţă în soluţie apoasă este influenţată de diferitele specii de aditivi. Dioxanul este complet miscibil cu apa şi variază considerabil constanta dielectrică a soluţiilor apoase. Pentru a se cunoaşte dacă caracterele specifice ale unui amestec dioxan-apă afectează comportarea în soluţie a agenţilor activi de suprafaţă, s-a studiat concentraţia critică de micelii la dodecilsulfat de sodiu, tetradecilsulfat de sodiu şi hexadecilsulfat de sodiu în amestec dioxan-apă. S-a constatat că dioxanul are un efect de micşorare a concentraţiei critice de micelii în cazul dodecilsulfatului de sodiu, explicat în termenii ecuaţiei lui Shinoda, şi un efect de creştere a concentraţiei critice de micelii la hexadecilsulfat de sodiu, explicat prin descreşterea potenţialului chimic standard, adică a energiei libere de transfer a agentului activ de suprafaţă.
S-a derivat o ecuaţie care exprimă această energie liberă funcţie de concenţraţia în dioxan, prin aplicarea ecuaţiei lui Born şi a teoriei soluţiei lui Hildebrand.

Shirahama, K. şi Matuura, R. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, nr. 3, mart. 1965, p. 373—378.

Sorbţia moleculară pe răşini schimbătoare de ioni. S-a studiat efectul gradului relativ de reticulare a răşinii asupra sorbţiei unor acizi monocarboxilici de tipul $R-CH_2COOH$, pe răşini cationice de tipul copolimer stirendivinilbenzen sulfonat, în forma H. S-a constatat că cantitatea de acid sorbit pe unitatea de capacitate a răşinii este direct proporţională cu concentraţia la echilibru a acidului, invers proporţională cu gradul de reticulare al răşinilor şi depinde de structura acizilor. De asemenea au fost efectuate separări de amestecuri binare de acizi monocarboxilici, în soluţie apoasă diluată, pe răşini cu grad relativ de reticulare 4.

Patel, D. J. şi Bafna, S. L. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 4, nr. 1, mart. 1965, p. 1—4.

Cele mai importante aplicaţii de măsurători de lumină dispersă în chimia macromoleculară. Se discută pe scurt principiile teoretice şi posibilităţile de aplicare a metodei de lumină dispersă şi se descrie o aparatură construită pentru determinarea masei moleculare a polimerilor înalţi cu ajutorul dispersiei luminii. Se prezintă rezultatele obţinute.

Kretschmar, R. Plaste Kautschuk, 12, nr. 4, apr. 1965, p. 105—202.

O comparaţie a ecuaţiilor de stare

Shah, K. K. şi Thodos, G. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), 57, nr. 3, mart. 1965, p. 30—37.

Mecanismul oxidării metanului la temperatură înaltă în undă de şoc

Voevodski, V. V. şi Solouhin, R. I. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 161, nr. 5, apr. 1965, p. 1 118—1 120.

Studiul ionilor complecşi de metale cu ajutorul metodelor polarografice

Crosv, D. R. Quarterly Rev. (London), 19, nr. 1, 1965, p. 57—76.

CATALIZĂ

Chemosorbţia etilenei şi oxigenului în condiţii apropiate de cataliză. II. Spectrele în infraroşu ale etilenei chemosorbite pe argint. Spectrele în infraroşu ale etilenei chemosorbite pe argint (6% pe aerosil, preparat prin reducerea soluţiei amoniacale cu reducători organici şi redus la 200°C cu hidrogen; suprafaţa specifică 170 m^2/g) arată că chemosorbţia are loc doar pe suprafeţe parţial acoperite cu oxigen. În aceste condiţii, la 90—300°C are loc ruperea dublei legături a etilenei şi formarea de compuşi superficiali $-CH_2-CH_2-O-O$, precum şi de com puşi conţinînd grupe $-C-O-$, $-C-O-C-$ şi $-O-C-O-$. Primul compus duce la formarea de oxid de etilenă, iar ultimii — la formarea de oxizi de carbon şi apă. Spectrul oxidului de etilenă, chemosorbit pe argint, indică ruperea uneia dintre legăturile C—O din heterociclul:

Gherei, S. V., Holiavenko, K. M. şi Rubanik, M. I. Ukr. Him. J., 31, nr. 5, mai 1965, p. 449—457.

Demetilarea catalitică a toluenului pe catalizatori de aluminiu-nichel-molibden. Demetilarea toluenului pe catalizator aluminiu-nichel-molibden, catalizator uzual de hidrodesulfurare, cu mare activitate şi rezistenţă, are loc la temperaturi de peste 450°C. Condiţiile optime sînt: temperatura de 550°C, la presiune de hidrogen de 70 at şi o viteză volumară a toluenului de 0,7 h^{-1}. În aceste condiţii, condensatul, care se obţine cu un randament de 85%, conţine 66,7% toluen, 32,2% benzen, 0,6% metilciclohexan, 0,4% ciclohexan 0,1% metilciclopentan. Prelungirea timpului de contact ridică conţinutul în benzen la 49% (viteza volumară 1 h^{-1}), dar scade randamentul în produse lichide la 64,2%, hidrocarburile nearomatice crescînd la 4,4%. Viaţa catalizatorului depăşeşte 250 de ore.

Sultanov, A. S., Abdukadîrov, A. şi Safaev, A. S. Neftehimiia, 5, nr. 2, mart.-apr. 1965, p. 187—190.

Mecanismul descompunerii catalitice a protoxidului de azot pe oxid de nichel. I. Adsorbţia reactantului şi formarea ionilor de oxigen. Deşi descompunerea N_2O pe oxizi metalici constituie una dintre reacţiile catalitice cele mai simple, mecanismul ei nu a fost încă complet elucidat, în literatura de specialitate fiind propuse mai multe scheme de reacţie. În lucrare s-a studiat adsorbţia N_2O pe oxid de nichel la presiuni de ordinul a 10^{-2} mm col. Hg. S-a constatat că la —78 şi —63°C, N_2O este adsorbit fizic; la 0 şi 20°C are loc o chemosorbţie exotermă. Gradul de chemosorbţie scade cu creşterea gradului de acoperire a suprafeţei cu oxigen. În consecinţă, centrii de adsorbţie sînt de natură cationică. Molecula chemosorbită de N_2O este neutră din punct de vedere electric. Moleculele gazoase de N_2 şi anionii chemosorbiţi de O^- se formează prin descompunerea N_2O.

Kuchynka, K. Collection Czech. Chem. Commun, 30, nr. 3, mart. 1955, p. 613—621.

Hidrogenarea şi hidroformilarea catalitică omogenă a compuşilor acetilenici. Folosindu-se un complex de rodiu (III), şi anume $(C_6H_5P)_3RhCl_3$, drept catalizator pentru hidrogenarea unei soluţii de hexină (1) într-un amestec de etanol-benzen, s-a obţinut cantitativ *n*-hexan la 20°C şi presiuni care nu depăşesc 1 atm. Pentru o concentraţie 2*M* de hexină s-au folosit aproximativ 5×10^{-3} *M* catalizator. În cazul folosirii unor cantităţi insuficiente de hidrogen se obţine un amestec de hexenă şi hexan. Reacţia se desfăşoară în consecinţă în două etape: hidrogenarea compusului acetilenic la olefina respectivă, urmată de reducerea la compusul parafinic respectiv, dintre care prima se caracterizează printr-o viteză cu mult mai mică. În modul acesta au fost hidrogenate o serie de alchine (fenilacetilena, difenilacetilena, 3-metil-pent-1-in-3-3-metilbut-1-in-3-olul, pentin-1,4-diolul şi etinilciclohexanolul). Ca şi în cazul hidrogenării olefinelor, şi aici efectul steric determină atît viteza de hidrogenare, cît şi durata perioadei de inducţie.
Acelaşi catalizator a fost utilizat cu succes la hidroformilarea hexinei, folosindu-se de data aceasta un amestec de hidrogen şi oxid de carbon în proporţie 1 : 4.

Jardine, F. H., Osborn, J. A., Wilkinson, G. şi Young, I.F. Chem. Ind. (London), nr. 11, mart. 1965, p. 560.

Aminarea toluenului cu tricloramină în prezenţa acizilor Lewis folosiţi drept catalizatori. După o scurtă prezentare a lucrărilor, destul de reduse ca număr şi importanţă, care tratează aminarea nucleului aromatic cu *N*-halogenamine, sînt descrise rezultatele obţinute la aminarea toluenului cu tricloramina în condiţiile reacţiei Friedel-Crafts. Sistemul toluen-tricloramină-clorură de aluminiu generează un produs bazic (randament 42%) format mai ales din *m*-toluidină.
S-a studiat influenţa unei serii de factori asupra mersului reacţiei: natura catalizatorului ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$ şi $FeCl_3$), temperatura, raportul $AlCl_3 : NCl_3$ şi dizolvantul. Rezultatele optime s-au obţinut pentru temperaturi între −35 şi +10°C şi un raport molar $AlCl_3 : NCl_3$ de cel puţin 2. Prezenţa unor diluanţi ca *o*-diclorbenzenul, 1,2,4-triclorbenzenul sau apa nu afectează mersul normal al reacţiei. În schimb, baze Lewis, ca nitrometanul, trietilamina sau eterul etilic, inactivează catalizatorul prin formare de compuşi complecşi.
După toate probabilităţile, această reacţie de aminare decurge printr-un atac nucleofil al tricloraminei asupra complexului σ al toluenului cu acidul Lewis.

Kovacic, P., Goralski, C. T, Hiller, J. J., Levisky, J. A. şi Lange, R. M. J. Am. Chem. Soc., 87, nr. 6, mart. 1965, p. 1 262–1 266.

Asupra proprietăţilor catalitice ale compuşilor de iridiu în soluţii apoase

Ghinsburg, S. I. şi Suzco, M. I. J. Neorgan. Him., 10, nr. 4, apr. 1965, p. 823–828.

Izomerizarea *n*-butenelor catalizată de acidul bromhidric

Maccoll, A. şi Ross, R. A. J. Am. Chem. Soc. 87, nr. 6, mart. 1965, p. 1 169–1 171.

CINETICĂ

Mecanismul formării radicalilor liberi la descompunerea hidroperoxizilor sub acţiunea acizilor organici. Ramificarea denaturată a lanţurilor de reacţii la oxidarea în fază lichidă a hidrocarburilor este legată de acumularea în sistem a hidroperoxizilor ce se pot descompune în radicali liberi. La conversii relativ mici, formarea radicalilor are loc prin două reacţii paralele: descompunerea monomoleculară a hidroperoxizilor şi reacţia bimoleculară cu hidrocarbura iniţială. La oxidare mai adîncă, acumularea de acid organic duce la creşterea bruscă a vitezei de descompunere a radicalilor. Pe cazul *n*-decanului conţinînd 0,1–0,08 mol/l hidroperoxid, la 100–150°C, se verifică efectul adăugării de acid organic (0,5–2,0 mol/l). La concentraţii mari de acid, viteza de descompunere încetează să mai depindă de concentraţia de acid, intervenind formarea unui complex hidroperoxid-acid după echilibrul:

$$ROOH + {}_nRCOOH \overset{K}{\rightleftharpoons} \text{complex} - EO\cdot + OH\cdot + {}_nRCOOH$$

complexul permiţînd ruperea mai uşoară a legăturii −O−O−•
Se determină constanta de echilibru $K = 5{,}76.10^{-4}$ exp. (10 200/RT) l^2/mol^2 şi numărul de molecule de acid care intră în complex $n = 2$.

Privalova, L. G., Maizus, Z. K. şi Emanuel, N. M. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 161, nr. 5, apr. 1965, p. 1 135–1 137.

Mecanismul oxidării sulfurii de cupru. Lucrarea se încadrează într-un program vast de studiere a cineticii de oxidare a sulfurii de cupru (sintetice) şi a piritelor în reactoare cu pat fix şi pat fluidizat, în intervalul de temperatură de 200–500°C. Oxidarea sulfurii de cupru reprezintă un proces complex, care include atît reacţii gaz-solid cît şi solid-solid. Se prezintă o schemă de reacţie care serveşte la stabilirea modelului cinetic respectiv. S-a constatat că la temperaturi sub 300°C CuS se oxidează în aer cu formare de SO_2 şi $CuSO_4$. Între 300 şi 400°C se formează SO_2, $CuSO_4$ şi Cu_2O. În produsele de oxidare la temperaturi ridicate (peste 400°C) s-a găsit CuO. Curbele care reprezintă variaţia gradului de oxidare în funcţie de timp au o formă sigmoidă, fapt care confirmă — alături de datele experimentale — caracterul autocatalitic al procesului.

Mukherjee, S. K. şi Ganguly, N. D. Chem. Eng. Sci., 20, nr. 5, mai 1965, p. 443–444.

Cinetica de oxidare a metanolului la formaldehidă cu un catalizator din oxizi de Fe şi Mo. II. Transferul de căldură şi de masă care însoţeşte reacţia principală: $CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$. S-au studiat fenomenele de transfer de căldură şi de masă care însoţesc reacţia de oxidare a metanolului la formaldehidă catalizată de oxizi de Fe şi Mo. S-au stabilit curba de eficacitate a catalizatorului şi valoarea difuziunii efective în pori. Valoarea medie obţinută experimental pentru difuziunea efectivă este confruntată cu valorile prevăzute de teorie. Se trag concluzii cu privire la influenţarea vitezei globale a reacţiei de oxidare a metanolului de către fenomenele de transport de căldură şi de masă în cazul diferitelor granulaţii de catalizator, temperatură etc.

Dente, M. şi Pasquon, I. Chim. Ind. (Milano), 47, nr. 4, apr. 1965, p. 359–367.

Influenţa cîtorva factori fizici asupra cineticii reacţiilor în stare solidă. Cinetica reacţiilor în fază solidă poate fi guvernată de diferite procese, care sînt în general foarte complexe şi depind de o serie de variabile. După ce se prezintă cinetica reacţiilor limitate de un proces de interferenţă, respectiv se discută influenţa vitezei de germinare, influenţa formei particulelor şi influenţa repartiţiei granulometrice, se analizează un model experimental care permite precizarea cineticii de apariţie a produselor de reacţie cînd aceasta este guvernată de un proces de difuziune. Modelul redă perturbaţiile posibile care se datoresc difuziunilor la suprafaţă sau variaţiei coeficientului de difuziune. Rezultă că atunci cînd cinetica de reacţie este guvernată de un fenomen de difuziune, trebuie cercetat profilul de concentraţie care rezultă din difuziune, pentru a se putea determina dacă procesul nu este perturbat de existenţa diferitelor faze, de influenţa concentraţiei asupra coeficientului de difuziune sau de o difuziune în lungul joncţiunii granulelor.

Wollast, R. Ind. Chim. Belge, 30, nr. 5, mai 1965, p. 473–479.

Cinetica oxidării catalitice a fenolului în formaldehidă cu catalizator Fe_2O_2-MoO_3.

Wichterlowa, B. şi Jim, P. Chem. Prûmysl., 15, (40), nr. 4, apr. 1965, p. 198–212.

Cinetica descompunerii termice a hidroperoxidului de izopropilbenzen

Şabalin, I. I. şi Simanov, V. A. Neftehimiia, 5, nr. 2, mart. 1965, p. 246–250.

Cinetica cristalizării în masă a propilenei şi polibutenei

Gordon, M. şi Hiller, I. A. Polymer, 6, nr. 4, apr. 1965, p. 213–219.

Cinetica schimbului de ioni. V. Schimbul de ioni însoţit de reacţii

Helfferich, F. J. Phys. Chem., 69, nr. 4, apr. 1965, p. 1 178–1 188.

CHIMIE ANORGANICĂ

Îndepărtarea inhibitorilor din monomeri cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Îndepărtarea inhibitorilor din monomeri înainte de polimerizarea acestora prezintă adeseori o problemă tehnică dificilă. Procedeele uzuale (distilarea, spălarea cu soluţii alcaline etc.), deşi pot da rezultate satisfăcătoare la îndepărtarea inhibitorului, adeseori nu corespund cerinţelor tehnologice ale unor instalaţii moderne. Recent s-a stabilit că schimbătorii de ioni pot fi utilizaţi cu succes pentru îndepărtarea inhibitorilor din monomeri. În acest scop au fost folosiţi anioniţi în forma OH de bazicitate mijlocie.

Lesek, F. şi Lysy, J. Chem. Prûmysl, 15, (40), nr. 4, apr. 1965, p. 238–239.

Influenţa condiţiilor de precipitare a hidroxidului de zinc din soluţiile de $ZnSO_4$ asupra compoziţiei precipitatelor. Precipitarea prin hidroliză a metalelor din soluţii de săruri duce, în funcţie de condiţiile de lucru, la formarea de hidroxizi sau de hidroxizi bazici. Pentru cazul zincului s-a studiat influenţa concentraţiei iniţiale de $ZnSO_4$ în soluţii, a temperaturii soluţiilor, a raportului dintre agentul de precipitare şi $ZnSO_4$ şi a naturii agentului de precipitare asupra compoziţiei şi a structurii precipitatelor de hidroxisulfaţi de zinc. S-a stabilit că precipitatele de hidroxisulfaţi de zinc, obţinute în diferite condiţii, au aceeaşi structură cristalină, dar o compoziţie variabilă ($ZnSO_4 \cdot nZn(OH)_2 \cdot qH_2O$), variind în limitele destul de restrînse ($3 < n \leqslant 4$ şi $q = 4–5$), în funcţie de compoziţia de echilibru a soluţiilor-mamă.

Margulis, E. V., Maletina, E. D. şi Beisekeeva, L. I. J. Neorgan. Him., 10, nr. 4, apr. 1965, p. 906–913.

Fluosulfaţii iodului. Prin reacţia dintre iod şi diflorura de peroxidisulfuril, $S_2O_6F_2$, s-au preparat fluosulfatul de iod, $JOSO_2F$ şi fluosulfatul triiodic, J_3OSO_2F. Soluţiile în acid flurohidric ale celor doi compuşi prezintă coloraţiile şi spectrele caracteristice ale ionilor J^+ şi, respectiv, J_3^+. Dicloro-fluosulfatul de iod, JCl_2OSO_2F, a fost sintetizat din $JOSO_2F$ şi clor. Fluosulfatul iodului trivalent se descompune lent în vid, la temperaturi de 80—90°C, dînd fluosulfatul iodului monovalent, produse volatile: SO_3, $JF_3(OSO_2F)_2$, şi o substanţă neidentificată, cu formula posibilă I $(OSO_2F)_5$.

Aubke, F. şi Cady, G. H. Inorg. Chem., 4, nr. 3, mart. 1965, p. 269—273

Ferocianura de molibden, un nou schimbător de ioni anorganic. I. Compoziţia chimică şi structura cristalină. Schimbătorii de ioni anorganici, stabili în soluţii acide, prezintă o deosebită importanţă, în special pentru recuperarea unor produse de fisiune, a căror separare pe schimbători de ioni este eficace şi ieftină. Din $H_4Fe(CN)_6$ cu Na_2MoO_4, în soluţii clorhidrice, s-au obţinut substanţe avînd spectre de raze X similare, cu compoziţia corespunzătoare formulelor: $\{[H_4Fe(CN)_6]_5 \cdot [MoO_3(H_2O)_x]_{12}\}$ şi $\{[H_4Fe(CN)_6]_4 \cdot [MoO_3(H_2O)_x]_{16}\}$ şi care posedă caracteristici de schimbători de ioni.

Baetslé, L. H., Van. Deyck, D. şi Huys, D. J. Inorg. Nucl. Chem. 27, nr. 3, mart. 1965, p. 683—695.

Complecşi de coordinaţie ai halogenurilor elementelor din grupa a IV-a. Prepararea complecşilor de tetraclorură de titan şi tetraclorură de staniu cu tio-, izotio- şi izocianaţi ca liganzi. Au fost preparaţi complecşi de coordinaţie de tiocianat de etil, izotiocianat de etil, ditiocianat de etilenă, izocianat de etil cu tetracloruri de titan şi de staniu şi tetrabromură de titan. Spectrele I.R. arată că complecşii obţinuţi diferă după condiţiile experimentale, fiind de tipul $MX_4 . L$; $2MX_4 . L—L$; $MX_4 . 2L$; $MX_4 . L—L$, unde MX_4 reprezintă un acid Lewis şi L, L—L, liganzi mono- şi bidentaţi.
Se compară coordinaţia tiocianaţilor cu cea a nitrililor în complecşii cu halogenuri de titan şi de staniu şi se cercetează care din cei doi atomi donori — sulf sau azot — este implicat în coordinaţie. De asemenea se face o comparaţie între coordinaţia tiocianaţilor şi coordinaţia izocianaţilor şi izotiocianaţilor.

Jain, S. C. şi Rivest, R. Can. J. Chem., 43, nr. 4, apr. 1965, p. 787—791.

Studiul spectrofotometric al formării de complecşi ai indiului III cu acizi etilendiaminotetraacetic şi nitriltriacetic

Jirnova, N. M., Astahov, K.V. şi Barkov, S. A. J. Fiz. Him., 39, nr. 5, mai 1965, p. 1 224—1 228.

Oxihalogenuri de molibden şi wolfram. 1. Preparări

Coltor, R. şi Tomkins, I. B. Australian J. Chem, 18, nr. 4, apr. 1965, p. 447—452.

SUBSTANŢE PURE

Structura suprafeţei monocristalelor de siliciu maleabilizate în vid. Monocristale de siliciu — tăiate orientat [111]—, [110]— şi [100]— au fost supuse unui tratament termic în vid înaintat. Suprafeţele au fost în prealabil lustruite şi tratate 3 min la 60°C cu HF : HNO_3 1 : 9. Examinarea suprafeţei s-a făcut prin difracţie de electroni, la o tensiune de accelerare de 50 kV, corespunzînd unei lungimi de undă de 0,048 Å. Sub 850°C, la menţinerea pînă la 2 ore la 1.10^{-5} Torr, nu are loc nici o modificare a suprafeţei. La temperaturi mai ridicate (120 min la 1 000°C, 60 min la 1 200°C) diagrama de difracţie indică formarea unui strat superficial, reflexele putînd fi atribuite β—SiC cristalizate în sistemul cubic cu feţe centrate. Inelele suplimentare de interferenţă aparţin aşezării exagonale celei mai compacte a β-SiC (din cele 200—2 000 p.p.m. carbon prezent în siliciu).

Poser, H. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 228, nr. 1/2, 1965, p. 113—119.

Prepararea unor soluţii solide omogene şi neproductibile de GaP—GaAs. Au fost preparate soluţiile solide de GaP—GaAs folosind metoda transportului de iodură într-un tub sudat. Tubul a fost încărcat iniţial cu iodură, GaP pulbere şi GaAs pulbere. Pulberile s-au măcinat şi s-au spălat cu soluţii de acid clorhidric pentru îndepărtarea impurităţilor. Soluţiile solide de GaP—GaAs astfel obţinute au fost mai omogene decît cele obţinute prin alte metode descrise în literatură. Metoda permite producerea în condiţii reproductibile atît a policristalelor cît şi a monocristalelor de GaP—GaAs.

Rubenstein, M. J. Electrochem. Soc., 112, nr. 4, apr. 1965, p. 426—429.

SEMICONDUCTOARE

Purificarea seleniurii de plumb prin distilare în vid. Seleniura de plumb se utilizează la fabricarea fotodetectoarelor şi a termogeneratoarelor. În legătură cu aceste utilizări, s-a studiat comportarea unor impurităţi la distilarea în vid a seleniurii de plumb în scopul purificării ei. Distilarea s-a efectuat într-un aparat de cuarţ, orizontal, la un vid de $10^{-4}—10^{-5}$ mm col. Hg şi la temperatura de 1 120—1 150°C. Principalele impurităţi urmărite au fost Mg, Fe, Cu, Ag, Bi, Mg, Al, Si şi Ca.
Fracţiunile cele mai pure sînt condensatele medii (570—440°C) şi fracţiunea de 635—480°C. Porţiunile iniţiale sînt impurificate cu Cu, Si, Al, Fe. În reziduul de la distilare se concentrează Ag, Fe, Cu şi Al. Bismutul se concentrază în fracţiunile reci ale condensatului, Si, Ca şi Mg se regăsesc nemodificate în toate zonele de condensare.

Zlomanov, V. P., Novoselova, A. V. şi Zlomanova, G. G. Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Himiia, 20, nr. 2, mart.-apr. 1965, p. 34—38.

Studiul electronografic preliminar al structurii combinaţiei semiconductoare In_2Se. Conform datelor din literatura de specialitate în sistemul In-Se există următorii compuşi: InSe, In_2Se, In_2Se_3, In_5Se_6. S-a efectuat un studiu electronografic complet asupra structurii In_2Se. Probele s-au preparat prin distilarea în vid a aliajului de In_2Se. Cercetările au arătat că peliculele de In_2Se obţinute prezintă o structură texturizată. Perioadele reţelei sînt: $a = 15{,}24$, $b = 12{,}32$, $c = 4{,}075$ Å, grupa spaţială D_{2h}^{12} — Pnnm, numărul unităţilor în celulă 8. S-a constatat prezenţa unei pseudoperiodicităţi după axa x în structura compusului, precum şi dispoziţia cuplată a atomilor de In şi Se în planurile (xyO) şi $(xy\ 1/2)$. Pornind de la modelul structural teoretic, s-au calculat semnele amplitudinilor structurale teoretice, ale căror valori coincid cu datele experimentale.

Man, L. I. şi Semiletov, S. A. Kristallografiia, 10, nr. 3, mai-iunie 1965, p. 407—409.

Determinarea constantelor optice ale semiconductoarelor din transmisia relativă

Boreţ, A. N. şi Grineva, S. I. Opt. Spektroskopiia, 18, nr. 5, mai 1965, p. 825—831.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Prăjirea sulfurilor de cupru. II. Sulfuri de cupru naturale. Se studiază prăjirea concentratelor de covelină (57,2% Cu, 32,7% S, 3,1% Zn, 4,8 % Si) şi calcopirită (30,2% Cu, 25,8% Fe, 35,0% S, 4,3 % Zn, 3,6% Si) obţinute prin flotaţie. Mecanismul prăjirii covelinei este identic cu cel al prăjirii sulfurii de cupru precipitate; în cazul calcopiritei, la 350—400°C se formează $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ şi CuO, cu mici cantităţi de Cu_2S. La 450—600°C are loc formarea de $CuSO_4$, prin reacţia $Fe_2(SO_4)_3$ cu CuO— la peste 600°C sulfaţii de cupru şi fier descompunîndu-se cu formare de oxizi. La 900°C apare ferita de cupru, $CuFe_2O_4$.

Razouk, R. I., Kolta, G. A. şi Mikhail, R. Sh. J. Appl. Chem., 15, nr. 4, apr. 1965, p. 191—196.

Obţinerea aluminei active prin carbonatarea soluţiilor de aluminat din industria aluminei. Creşterea consumului de Al_2O_3 activ, folosit ca adsorbant, suport şi catalizator, ridică problema reducerii preţului său de cost. În lucrare se expune schema tehnologică a procesului industrial de fabricare a Al_2O_3 activ şi cu rezistenţă mecanică superioară prin carbonatarea soluţiilor de aluminat, eliminîndu-se etapa de reprecipitare. Prin excluderea acestei etape se micşorează pierderile de Al_2O_3 şi se reduce consumul de manoperă. În afară de aceasta se realizează economii însemnate la reactivi (acizi, alcalii). Schema propusă permite folosirea diverselor tipuri de aluminaţi rezultaţi din uzinele de alumină: soluţiile de aluminat după

desiliciere (85—100 g Al_2O_3/l), soluţiile de la prima etapă de carbonatare etc.
Calculele economice indică avantajele certe ale procedeului.

Kaţobaşvili, I. R., Kurkova, N. S. şi Unmut, F. A. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 4, apr. 1965, p. 20—26.

Decolorarea adsorbtivă a acidului fosforic termic în cursul dezarsenierii. Pentru anumite scopuri, acidul fosforic trebuie să fie practic complet lipsit de arsen, limpede şi incolor. Pentru aceasta s-a elaborat un procedeu combinat de decolorare şi dezarseniere. Acidul fosforic colorat, amestecat cu cărbune activ, respectiv kieselgur, este tratat, sub agitare, cu o soluţie de Na_2S. După două ore de agitare, se lasă să se decanteze şi se filtrează sub presiune. Acidul fosforic obţinut are o extincţie de 0,06—0,09 şi un conţinut de As_2O_3 mai mic de 1 p.p.m.
Se indică o metodă fotometrică pentru stabilirea exactă a gradului de decolorare.

Zobel, D. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 4, apr. 1965, p. 231—233.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Efectul conţinutului de polifosfat asupra proprietăţilor şi utilizării îngrăşămintelor lichide. S-a efectuat un studiu comparativ al solubilităţii şi capacităţii de sechestrare a impurităţilor în îngrăşămintele lichide pe bază de acid fosforic obţinut prin procedeul electric. Preparatele conţineau 55, 76 şi 79% P_2O_5.
S-a constatat că creşterea conţinutului de polifosfat în acizii amonizaţi duce la mărirea solubilităţii lor la 32°F. Dacă P_2O_5 se află în proporţie de 70%, sub formă de polifosfat, variaţia raportului N: P_2O_5 între 0,28 şi 0,32 nu influenţează practic solubilitatea elementelor nutritive ale preparatului. Se prezintă date de solubilitate ale îngrăşămintelor lichide preparate din acizi amonizaţi, soluţii de uree-azotat de amoniu şi clorură de potasiu. *p*H-ul şi temperatura afectează viteza de hidroliză a polifosfaţilor la ortofosfat.

Slack, A. V., Potts, J. M. şi Shaffer, H. B. J. Agr. Food Chem., **13**, nr. 2, mart.-apr. 1965, p. 165—171.

Influenţa microelementelor asupra pătrunderii şi translocaţiei 2,4-D, marcat cu C^{14}, prin plante. În literatura de specialitate există puţine date privitoare la influenţa microelementelor asupra pătrunderii şi translocaţiei regulatorilor de creştere şi a ierbicidelor prin plante. S-a studiat influenţa borului, zincului şi molibdenului asupra comportării 2,4—D în diverse soluri de porumb, în scopul de a elucida natura interacţiunii dintre microelemente şi regulatorii de creştere şi de a stabili condiţiile optime de aplicare concomitentă a acestor preparate. Experienţele efectuate au arătat că atît viteza procesului de pătrundere a 2,4-D prin sistemul radicular, cît şi de translocaţie prin plantă prin intermediul curentului de transpiraţie sînt sensibil influenţate de microelemente. Capacitatea acestora de a regla absorbţia şi deplasarea 2,4-D constituie una dintre cauzele care determină interacţiunea sinergetică şi antagonistă a celor două tipuri de preparate agrochimice.

Maşttakov, S. M. şi Deeva, V. P. Agrohimiia, nr. 3, mart. 1965, p. 127—131.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Metodă simplă pentru obţinerea oxidului de scandiu din material torveititic. Se indică o metodă pentru obţinerea oxidului de scandiu dintr-un material torveititic sărac. Ea constă în dezagregare prin topire cu hidroxid de sodiu, după care urmează separarea scandiului de celelalte elemente însoţitoare, prin extracţie cu eter din soluţie clorhidrică care conţine rodanură şi precipitare ca tartrat bazic de scandiu. Acesta din urmă este apoi calcinat la 900°C. Randamentul este 96% din cel teoretic.

Richter, H. şi Zobel, D. Chem Tech. (Berlin), **17**, nr. 4, apr. 1965, p. 234—235.

Prelucrarea cenuşilor de plumb. Se arată analiza diferitelor tipuri de cenuşi de plumb, provenite de la topirea plumbului, în special în fabricile de acumulatoare, cabluri, rafinării etc. Pe baza unor lucrări de laborator şi la scară-pilot a fost elaborat un procedeu de recuperare a plumbului bazat pe aglomerarea cenuşilor cu sodă şi fluorură de sodiu, urmată de reducere cu cocs într-un cuptor rotativ, la 1 300°C.

Mostowski, B. Rudy Metale Niezelazne, **10**, nr. 4, apr. 1965, p. 207—209.

Extracţia ceriului din soluţii de acid azotic cu amine terţiare. Extracţia ionilor metalici din soluţii de acid azotic cu trialchilamine cu catenă lungă a fost studiată amănunţit în ultimii ani, căpătînd largi aplicaţii în numeroase procese de separare. S-a cercetat sistemul $R_3N—HNO_3 = Ce(NO_3)_3$. S-a urmărit repartiţia Ce(III) între soluţiile de HNO_3 şi tri-*n*-dodecilamină în petrol dezodorizat, variind concentraţia acidului, a aminei şi a agenţilor de salifiere. Datele experimentale obţinute sînt comparate cu cele corespunzătoare sistemului tributilfosfat—HNO_3—$Ce(NO_3)_3$, ca şi rezultatele obţinute prin folosirea răşinilor schimbătoare de anioni. Se discută mecanismul de extracţie a Ce(III) în lumina acestor rezultate. În încheiere se prezintă date asupra extracţiei ceriului în prezenţa uraniului.

Alian, A. şi Souka, N. Z. Anorg. Allgem. Chem., **336**, nr. 5, apr. 1965, p. 306—312.

Analiza termodinamică a comportării germaniului în procesul de piroselecţie. Germaniul se întîlneşte în cantităţi mici (circa 10^{-3}—10^{-4}%) în multe minereuri cuproase şi cuprozincoase. În vederea recuperării germaniului din acestea, s-a studiat comportarea germaniului în timpul prelucrării minereurilor metalice prin procedeul piroselecţiei. S-a stabilit că GeS şi GeO sînt produse uşor volatile, care duc la concentrarea germaniului în prafurile volatile. În primele etape ale procesului are loc predominant volatilizarea monosulfurii de germaniu, iar în partea finală, a monoxidului.

Babadjan, A. A., Jukovski, V. M., Butuzova, L. V. şi Vetrenko, E. A. Ţvetn. Metalli, **38**, nr. 4, apr. 1965, p. 59—62.

Dinamica stărilor de suprafaţă şi oxidarea germaniului

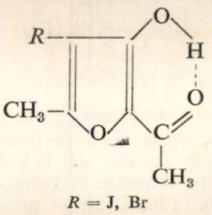
Bastin-Merkeman, M. J. şi Goffaux, R. Ind. Chim. Belge, **30**, nr. 4, apr. 1965, p. 353—361.

Recuperarea argintului din materiale fotosensibile uzate

Rychly, B. Rudy Metale Niezelazne, **10**, nr. 4, apr. 1965, p. 213—215.

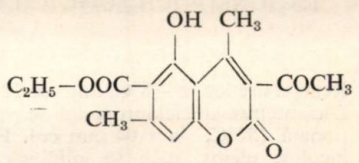
CHIMIE ORGANICĂ

Chimia compuşilor ε-policarbonici. I. Ciclizarea la derivaţi de furan şi cumarină. În prezenţa unei baze (hidroxid de bariu) şi a unui halogen (Br_2 sau I_2), 2,4,6-heptatriona se ciclizează intramolecular cu formare de 2-acetil-3-hidroxi-4-iodo-(brom)-5-metilfuran (I):



R = J, Br

(I)



(II)

care există exclusiv ca tautomeri enolici. Condensarea intermoleculară a acetoacetatului de etil în prezenţa etoxidului de sodiu duce la formarea de 3-acetil-6-etoxicarbonil-5-hidroxi-4,7-dimetilcumarină (II).

Anderton, K. şi Rickards, R. W. J. Chem. Soc., apr. 1965, p. 2 543—2 548.

Mecanismul reacţiei Prins. Aspecte sterice ale formării 1,3-dioxanilor. Condensarea formaldehidei cu olefine catalizată de acizi minerali este cunoscută sub denumirea de reacţie Prins şi serveşte la sinteza 1,3-glicolilor, a 1,3-dioxanilor şi a derivaţilor lor, precum şi ca etapă intermediară într-o sinteză tehnică a izoprenului. Analiza R.M.N. a 1,3-dioxanilor obţinuţi prin reacţii Prins de la olefine aromatice (anetol, *trans*-izosafrol, acid *trans*-cinamic etc.) indică formarea unor dioxani prin adiţia *cis* a două unităţi de formaldehidă, în timp ce formarea glicolilor decurge printr-o adiţie *trans*-diaxială de formaldehidă şi apă.

Smissman, E. E., Schnettler, R. A. şi Portoghese, P. S. J. Org. Chem., **30**, nr. 3, mart. 1965, p. 797—801.

Un nou compus organic al aluminiului din trifenilaluminiu şi ciclohexilizonitril. Se descrie sinteza unui reprezentant al unei clase noi de compuşi organici ai aluminiului: $(C_6H_5)_3\overset{\ominus}{Al}—C\equiv\overset{\oplus}{N}—C_6H_{11}$, din trifenilaluminiu şi

ciclohexilizonitril, în mediu de xilen, la 50—60°C. După îndepărtarea dizolvantului prin distilare, produsul de mai sus se obţine prin cristalizare din eter de petrol şi răcire la —20°C. Se prezintă sub formă de cristale incolore, stabile în atmosferă de azot şi uşor solubile în benzen, eter şi tetraclorură de benzen. În contact cu aerul se descompune cu scindare de ciclohexil-izonitril; la 75°C, în atmosferă de gaz inert are loc o descompunere lentă. Structura acestui compus organic al aluminiului a fost stabilită prin analiză elementară şi spectru IR. Aceeaşi substanţă a fost obţinută pe baza reacţiei de schimb dintre compusul organic analog al borului şi trietilaluminiul.

Hesse, G., Witte, H. şi Miscke, P. Angew. Chem., 77, nr. 8, apr. 1965, p. 380—381.

Reacţia Friedel-Crafts dintre *p*-nitroanilină şi clorură de benzoil. Se descrie o sinteză nouă a 2-amino-5-nitrobenzofenonei pe baza reacţiei Friedel-Crafts din *p*-nitroanilină sau *p*-nitrobenzanilidă şi clorură de benzoil în proporţie molară de 1 : 3, în prezenţă de clorură de zinc, la 200°C, urmată după 50 min de hidroliza acidă a produsului rezultat. Randamentul în produsul principal obţinut se ridică la 20%. În cazul cînd nu se hidrolizează produsul de reacţie, se obţine 2-benzoil-4-nitrobenzanilida, mai greu de izolat şi, în consecinţă, cu randamente mai mici.
Drept produs secundar al acestei reacţii a fost separat şi identificat, cu un randament de 1%, 2,4-difenil-6-nitrochinazolina, produs care de altfel se poate obţine din 2-benzoil-4-nitrobenzanilidă şi amoniac după metoda lui Schofield, Swain şi Theobald. Produsul principal al reacţiei Friedel-Crafts descrise, 2-amino-5-nitrobenzofenona, a fost obţinut în stare pură (pentru comparaţie) pe o altă cale, şi anume prin oxidarea cu anhidrida cromică a 2,3-difenil-5-nitroindolului după metoda cunoscută a lui Shofield şi Theobaeld.

Nelson, A. L. Chem. Ind. (London), nr. 15, apr. 1965, p. 653—654.

Diciancarbena. În lucrare se pune în evidenţă apariţia diciancarbenei în reacţia de formare a bromhidratului de trietilamină din nitrilul acidului brommalonic şi trietilamină. Diciancarbena astfel formată reacţionează imediat cu tetrametiletilena, folosită ca mediu de reacţie, pentru a produce 1,1-diciantetrametil-ciclopropanul:

$$CHBr(CN)_2 + (CH_3CH_2)_3N \rightarrow [:C(CN)_2] + (CH_3CH_2)_3\overset{+}{N}HBr^-$$

$$[:C(CN)_2] + (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!C(CN)_2\,C(CH_3)_2$$

Reacţia are loc la —8°C, timp de 12 ore, sub atmosferă de azot. Diciantetrametilciclopropanul se prezintă, după distilare fracţionată (57°C, la 0,04 mm col. Hg), sub formă de lichid incolor, uleios, care se solidifică în timp şi poate fi recristalizat din ligroină (p.t. = 51,5—52°C). Identificarea produsului s-a făcut cu ajutorul spectrelor I.R. şi R.M.N.
O încercare anterioară a lui Cairns şi colaboratorii pentru a pune în evidenţă diciancarbena în reacţia de preparare a tetracianetilenei din nitrilul acidului dibrommalonic nu a fost încununată de succes.

Swenson, J. S. şi Renaud, D. J. J. Am. Chem. Soc., 87, nr. 6, mart. 1965, p. 1 394.

O nouă metodă de sinteză a acizilor arilacetici. În afară de acidul fenilacetic, alţi acizi arilacetici nu se pot sintetiza prin metode simple şi uşor accesibile. În acest sens prezintă un deosebit interes metoda propusă, care constă din obţinerea, într-o primă etapă, a 1,1,1-triclor-2-ariletanilor prin clorarilarea clorurii de viniliden cu cloruri de arildiazoniu şi hidroliza ulterioară a grupei triclormetil cu acid sulfuric concentrat. În cazul triclorariletanilor — $ArCH_2CCl_3$ —, în care Ar = *p*-ClC_6H_4, *p*-BrC_6H_4, *m*- şi *p*-$NO_2C_6H_4$ şi 4-$(CH_3)_3$-3-$(NO_2)C_6H_3$, hidroliza cu acid sulfuric de 96% a dat rezultate bune. Randamente mici s-au obţinut în schimb în cazul hidrolizei cu acid sulfuric a triclorariletanilor, în care Ar = C_6H_5, *p*-$CH_3C_6H_4$ sau *p*-$CH_3OC_6H_4$. Aceasta se explică prin reacţia concomitentă de sulfonare a inelului benzenic care a avut loc. Pentru a se obţine acizii arilacetici cu randamente bune, s-a realizat hidroliza triclorariletanilor respectivi cu acid acetic glacial în prezenţa acetatului mercuric.

Naidan, V. M. şi Dombrovski, A. V. J. Obs. Him., 34, nr. 5, mai 1965, p. 1 469—1 473.

Reacţia dintre acetilenurile complexe de aluminiu şi combinaţiile carbonilice. Combinaţiile complexe ale acetilenei cu aluminiul, obţinute din hidrura de litiu (sodiu, potasiu) şi aluminiu, reacţionează cu aldehide, cetone şi anhidridele acizilor în diferite condiţii, obţinîndu-se, în cazul primelor două, alcoolii acetilenici respectivi, şi în celelalte cazuri — cetone acetilenice.
Reacţia cu aldehide decurge în condiţii blînde în mediu de tetrahidrofuran, diglim şi piridină, obţinîndu-se randamente în alcooli cuprinse între 50 şi 80%, în funcţie de natura combinaţiei complexe a aluminiului.
Cetonele reacţionează cu mult mai greu, randamentul final în acest caz nedepăşind 25%. Una dintre cauzele principale ale randamentelor scăzute în cazul aldehidelor şi cetonelor o constituie reacţia paralelă de condensare crotonică a acestora, cu formare de apă, care hidrolizează legătura Al—C a combinaţiei complexe.
În cazul aldehidelor acizilor, randamentele în cetonele acetilenice se ridică la aproximativ 25%, cu condiţia ca temperatura să nu depăşească 40°C. În caz contrar, randamentul reacţiei scade, ca urmare a unor reacţii de policondensare cu formare de răşini insolubile.

Gavrilenko, V. V., Ivanov, L. L. şi Zaharkin, L. I. J. Obsc. Him., 35, nr. 4, apr. 1965, p. 635—638.

Tautomeria unor derivaţi de compuşi eterociclici. XVII. Spectrele şi tautomeria 2-amino-4-tiazolidelor acilate. În stare cristalină, 2-acetil-4-aminotiazolidona se găseşte în formă amidică, în timp ce carbometoxibenzoil-, dicloracetil- şi tricloracetilamino-4-tiazolixanele se găsesc ca amestec al celor două forme tautomere, amidice şi imidice. În soluţii, toate acilminele menţionate se găsesc ca amestec de tautomeri. Prezenţa unei grupe CO, atrăgătoare de electroni, în ciclul 2-acilamino-4-tiazolidonei îngreuiază trecerea în formă imidică, în comparaţie cu 2-acilamino-tiazolinele corespunzătoare. Se prezintă spectrele I.R. şi U.V. ale substanţelor discutate.

Peresleni, E. M., Şeinker, I. N. şi Zosimova, N. P. J. Fiz. Him., 39, nr. 4, apr. 1965, p. 926—931.

Reacţii Friedel-Crafts cu derivaţi de acid Δ^4-tetrahidroftalic

Schefczik, E. Chem. Ber., 98, nr. 4, apr. 1965, p. 1 270—1 281.

Separarea acizilor ftalici pe baza solubilităţii diferite a sărurilor lor în soluţii alcaline şi în dioxan

Butina, I. V. şi Pliuşnin, V. G. J. Prikl. Him., 38, nr. 5, 1965, p. 1 105—1 109.

Noi posibilităţi de sinteză a β-hidroxi-α-aminoacizilor

Gross, H., Geizel, H., Gloede, J. şi Hilgetag, K. P. Angew. Chem., 77, nr. 8, apr. 1965, p. 382.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea catalitică a N-etilanilinei în faza gazoasă. S-a cercetat la scara-pilot un procedeu catalitic continuu de obţinere a *N*-etilanilinei în faza gazoasă din anilină şi etanol în fază gazoasă, folosind drept catalizator oxidul de aluminiu activat, care prezintă o mare activitate şi o bună selectivitate în procesul de alchilare a anilinei. S-au cercetat: influenţa cantităţii de catalizator, a raportului molar dintre reactanţi şi a gradului de diluare a gazelor cu etilenă. În condiţii optime de lucru (temperatura 270—275°C, alimentarea cu catalizator 140 kg/l catalizator/h, raport molar anilină/etanol 1/1,5, debit de etilenă 2,5 Nm^3/h) s-au obţinut în produsul brut *N*-etilanilină cu randament de 74% şi *N*, *N*-dietilanilină cu randament de 20,6%.

Leszczynski, Z., Kurowski, S., Zaborowska, I., şi Pilc, A. Przemysl Chem., 44, nr. 4, apr. 1965, p. 202—207.

Recuperarea aldehidei formice la fabricarea fibrei vinol. Fabricarea fibrei vinol (pe bază de alcool polivinilic) prevede în ultima etapă a acestui proces, hidrofobizarea fibrei cu soluţii de formaldehidă.Pentru recuperarea agentului hidrofobizant, fibra este tratată cu vapori de apă care îndepărtează excesul de aldehidă formică din aceasta. Pentru a stabili condiţiile optime de recuperare a formaldehidei s-au pus două probleme principale, şi anume: determinarea timpului optim de antrenare cu vapori de apă şi condiţiile de rectificare a soluţiei diluate de formaldehidă.
În ceea ce priveşte prima, s-a stabilit că după două minute de tratare a fibrei cu vapori de apă, întreaga cantitate de formal-

dehidă este extrasă din fibră, conținutul de CH_2O în apă fiind destul de mare (5,4%). În ceea ce privește concentrarea soluțiilor de aldehidă formică, au fost studiate echilibrele vapori-lichid ale amestecurilor apă-formaldehidă, apă-formaldehidă-sulfat de sodiu și clorură de calciu-apă-formaldehidă, stabilindu-se că în prezență de clorură de calciu, se pot obține concentrații maxime de aldehidă formică în fază de vapori.

Dobroserdov, L. L., Iliba, V. P. și Lîsenko, K. D. Him. Volokna, nr. 2, apr. 1965, p. 22–24.

Prepararea 3-azabiciclo[3,2,2]-nonanului și a unor derivați ai săi. A fost sintetizat un nou sistem heterobiciclic cu azot, 3-azabiciclo-[3,2,2]-nonanul, care este un membru al grupei generale a alcaloizilor tropanici. Sinteza a fost realizată prin dezaminarea catalitică a 1,4-ciclohexan-*bis*(metilaminei), în fază de vapori. În acest scop au fost încercate diverse materiale drept catalizator. Au fost preparați un număr însemnat de derivați ai noului compus, care, prin proprietățile lor, prezintă interes ca produse farmaceutice, antidăunători, coloranți etc.

Brown, V. L., Jr. și Stanin, T. E. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 4, nr. 1, mart. 1965, p. 40–47.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Sinteza și proprietățile polimerilor *p*-vinilfenolului. Se descrie prepararea polimerilor obținuți direct din *p*-vinilfenol, prin polimerizare radicalică sau ionică, sau indirect, prin hidroliza poli-*p*-acetoxistirenului de origine radicalică. Din valorile viscozităților intrinsece și din spectrele I.R. rezultă că o structură polivinilică asociată cu mase moleculare ridicate se obține numai prin hidroliza poli-*p*-acetoxistirenului. S-au studiat diferite proprietăți caracteristice ale poli-*p*-vinilfenolului cu masă moleculară ridicată; adsorbția umidității, capacitatea de presare, stabilitatea termică, duritatea, comportarea în diferiți dizolvanți, viscozitatea intrinsecă și constanta Huggins în unii dizolvanți etc.

Danusso, F., Ferruti, P., și Gazzanica Marabelli, C. Chim. Ind. (Milano), 47, nr. 5, mai 1965, p. 493–496.

Conducția electronică în polimeri. V. Polimeri aromatici semiconductori. Au fost preparați polimeri cu conducție electronică prin tratarea hexaclorbenzenului cu cantități variabile de sodiu, sub azot, la 300°C, timp de 24 de ore și adăugare, în final, de clorură de sodiu măcinată fin, ca diluant. Produsele obținute, probabil polibenzeni, au o rezistivitate cuprinsă între 0,2 și 25 $\Omega \cdot cm$, după cantitatea de sodiu folosită. În mod similar au fost preparați polimeri reticulați din 1,2,4-triclorbenzen; rezistivitatea lor este considerabil mai mare decît a celor derivați din hexaclorbenzen. De asemenea a fost recercetată reacția dintre antracen și sulf, care conduce la polimeri conductibili; rezistivitatea acestora descrește cu creșterea conținutului de sulf (de la $3{,}3 \cdot 10^6$ $\Omega \cdot cm$ pentru un conținut de 17,6% S la $3{,}3 \cdot 10^2$ $\Omega \cdot cm$ pentru 54,2% S). Rezultatele obținute arată că se pot obține conductori buni fără prezența unor heteroatomi în rețeaua aromatică a macromoleculelor.

Bolto, B. A., Weiss, D. E. și Willis, D. Australian J. Chem. 18, nr. 4, apr. 1965, p. 487–491.

Copolimerizarea radicală a etilenei. Prin metoda copolimerizării se obține în prezent o gamă foarte mare de polimeri, ale căror însușiri pot fi variate în direcția dorită prin alegerea tipului și cantităților relative a monomerilor respectivi. În modul acesta se pot obține, de exemplu, pe bază de etilenă, rășini cu o anumită rezistență mecanică, rezistență electrică, elasticitate, solubilitate, temperatură de topire etc. Spre deosebire de procedeele de copolimerizare ionică a etilenei, cele radicalice permit copolimerizarea etilenei cu un număr mai mare de monomeri. Astfel, în afară de olefine și diene folosite drept cea de a doua componentă în copolimerizarea ionică, în cazul copolimerizării radicalice etilena poate fi copolimerizată cu o gamă cu mult mai mare de monomeri, cum ar fi olefinele cu conținut de halogeni, eterii vinilici, monomerii acrilici și chiar bioxidul de sulf sau oxidul de carbon.
În lucrare se analizează o serie de probleme principiale legate de copolimerizarea radicalică a etilenei, cum ar fi condițiile de realizare a procedeului sau influența structurii celei de-a doua componente asupra proprietăților copolimerului obținut; de asemenea, într-un capitol special, se discută reactivitatea relativă a etilenei în cazul copolimerizării radicalice.

Descriind copolimerizarea etilenei cu substanțe care nu formează homopolimeri, cum ar fi oxidul de carbon, bioxidul de carbon și bioxidul de sulf, autorii redau o serie de date din lucrările lor originale referitoare în special la copolimerizarea cu prima dintre cele trei substanțe amintite.

Terterian, R. A., Brando, E. E. și Dințes, A. I. Usp. Him., 34, nr. 4, apr. 1965, p. 666–702.

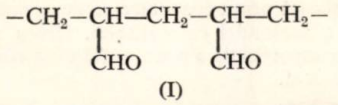
Polimerizarea etilenei în prezența diferiților catalizatori complecși pe bază de $TiCl_3$. Se studiază una dintre problemele mult discutate, dar încă insuficient de lămurite, și anume influența structurii componentei organometalice a catalizatorului complex pe bază de α- și β-$TiCl_3$ asupra cineticii de polimerizare a etilenei și maselor moleculare de polietilenă astfel obținută.
Drept componentă organometalică în cazul α-$TiCl_3$ s-au folosit $Al(C_2H_5)_3$, Al (izo-$C_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$ și LiC_2H_5, stabilindu-se că viteza de polimerizare a etilenei depinde în cazul acesta atît de natura metalului, cît și de cea a radicalului organic din compusul organometalic. Aceasta crește în cazul triizobutilaluminiului, clorurii de dietilaluminiu și dietilzincului o dată cu creșterea concentrației acestora, în timp ce perioada de inducție scade, ceea ce reprezintă o indicație suplimentară asupra naturii complexe a centrului catalitic activ. În ceea ce privește experiențele efectuate cu β-$TiCl_3$, ele au arătat că complexul catalitic obținut pe baza acestei modificații cristaline a $TiCl_3$ este instabil, gradul de scădere a activității catalitice în timp depinzînd de natura componentei organometalice. S-au încercat în acest caz următoarele combinații: $Al(C_2H_5)_3$, $Al(izo\text{-}C_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)_2N(C_2H_5)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, LiC_2H_5 și $Mg(C_2H_5)_2$.

Lanovskaia, L. M., Makleţova, N. V., Gantmacher, A. R. și Medvedev, S. S. Visokomolekul. Soedin, 7, nr. 4, apr. 1965, p. 741–746.

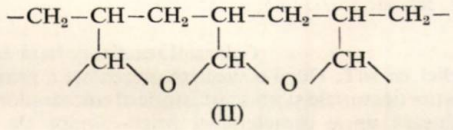
Obținerea policlorurii de viniliden orientate prin polimerizare cu ajutorul radiațiilor ionizante din fază gazoasă pe substraturi polimere orientate. Efectul «matricial» de orientare a substraturilor polimere orientate a fost verificat în cazul clorurii de viniliden. La polimerizarea sub acțiunea radiațiilor Roentgen la 60°C (doza 6 rad/s), la 500 mm presiune, în prezența de folii de polietilenă, se observă diferențe în spectrele de absorbție în infraroșu ale polimerului obținut, după gradul de orientare a suportului polimer, confirmate prin studiul roengenografic.

Vlasov, A. V., Tokareva, L. G., Ţvankin, D. I., Ţetlin, V. L. și Sablighin, M. V. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 161, nr. 4, apr. 1965, p. 857–860.

Polimerizarea acroleinei la temperatură joasă cu ajutorul radiațiilor ionizante. Polimerizarea în masă sau în soluție la −78 și −196°C a acroleinei, cu radiații gamma ale ^{60}Co, la doze debit de 200 rad./s, duce la polimeri care la −78°C au structură de poliacroleină (I) și care la ridicarea temperaturii se ciclizează (II).

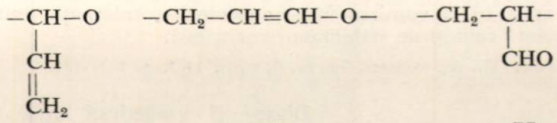


(I)



(II)

Polimerul obținut din acroleină solidă la −196°C, la doze de 10 Mrad, cu randament 10–15%, conține structuri III, IV și V, ca și produsul obținut cu catalizatori ionici:



(III) (IV) (V)

Finkelstein, E. I. și Abkin, A. D. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 161, nr. 5, apr. 1965, p. 1 098–1 101.

Polimerizarea Ziegler a olefinelor. I. Îndepărtarea şi activarea centrelor active de către donori de electroni. S-a studiat efectul asupra polimerizării propilenei, a încorporării în catalizatorul Ziegler $ZnEt_2$ — γ $Al_xTi_yCl_z$—160 a unor donori de electroni: azulene, compuşi nesaturaţi (diene, ciclodiene, acetilene, etc.), hidrocarburi aromatice, piridine şi chinoline substituite, feroceni de V, Cr, Ni, Co, $(C_6H_6)_2Cr$ şi PF_3. Îndepărtarea şi activarea centrelor active poate fi efectuată de numeroşi donori; întrucît efectele diferă după tipul donorului, se presupune că există o varietate de centre izolate cu capacitate diferită de coordonare şi orientare a α-olefinelor pe suprafaţa cristalină a cocatalizatorului de clorură de titan.

Boor, J. J. Polymer Sci. A 3, nr. 3, mart. 1965, p. 995—1 012.

Degradarea termică a polipropilenei promotată de compuşi organici halogenaţi. Degradarea termică a polipropilenei este promotată de anumiţi compuşi halogenaţi, folosiţi în concentraţie de 10^{-3} moli/mol de unitate de polimer (circa 0,3% greut. CCl_4), 20 min, la 220°C. La metanii cloruraţi, activitatea creşte cu gradul de clorurare. Se propune un mecanism în care compuşii halogenaţi participă la un proces de transfer de lanţ, implicînd atacul radicalilor derivaţi de la polipropilenă asupra compusului halogenat, urmat de reacţii ulterioare ale radicalului derivat de la compusul halogenat, reacţii ce depind de temperatură.

Caverhill, A. R. şi Taylor, G. W. Polymer, 6, nr. 4, apr. 1965, p. 193—196.

Interacţiunea cationilor organici de amoniu cu poliacrilatul şi copoliacrilaţii

Packter, A. Kolloid, Z., 202, nr. 2, apr. 1965, p. 121—126.

Mărirea stabilităţii termice a poliformaldehidei prin copolimerizare

Pichler, J. şi Kučera, M. Collection Czech. Chem., Commun., 30, nr. 4, apr. 1965, p. 991—995.

Principiile de bază pentru efectuarea proceselor de policondensare interfacială

Sokolov, L. B. Visokomolekul., Soedin. 7, nr. 4, apr. 1965, p. 601—606.

COLORANŢI

Efectul ureei asupra solubilităţii în apă a coloranţilor de dispersie. Se prezintă rezultatele studiului experimental al acţiunii hidrotrope a ureei asupra următorilor coloranţi de dispersie, la 25 şi 35°C: *N,N*-di-(2-hidroxietil)-*p*-aminoazobenzeni, *N,N*-dimetil-*p*-aminoazobenzeni şi 1-fenil-azo-4-aminonaftalina. Pe baza acestor date s-au calculat parametrii termodinamici ai trecerii unui mol de colorant din apă în soluţia de uree. S-a constatat că procesul decurge aproape atermic, fiind invariabil însoţit de o variaţie pozitivă a entropiei. Natura acţiunii ureei asupra solubilităţii compuşilor hidrofobi în apă este explicată prin capacitatea sa de a distruge structura de «iceberg» a moleculei colorantului. Ureea măreşte foarte puţin tensiunea superficială a apei, astfel încît efectul interfacial rămîne nemodificat.

Katayama, A., Matsuura, T., Konishi, K. şi Kuroki, N. Kolloid Z, 202, nr. 2, apr. 1965, p. 157—161.

Coloranţi reactivi pe bază de derivaţi heterociclici cu sulf. După o succintă prezentare a principalelor caracteristici tinctoriale şi un scurt istoric al coloranţilor reactivi, se examinează unele caracteristici fizico-chimice ale acestora (structură, solubilitate, capacitate de difuziune şi adsorbţie), precum şi modul lor de fixare pe fibre.
Se discută în mod detaliat grupa coloranţilor reactivi din grupa benztiazolului, aplicarea lor pe fibrele superpoliamidice, imprimarea pe ţesături de nylon, lînă şi mătase naturală. În concluzie se arată că la vopsirea fibrelor celulozice, coloranţii reactivi prezintă calităţi de stabilitate remarcabilă.

Arsac, M. A., Teintex, 30, nr. 3, mart. 1965, p. 163—183.

Diazo- şi azoderivaţi aromatici. LXIII. Coloranţi azotici pe bază de 9-amino-7-naftoxazol substituit. Acidul 2-fenil-9-amino-7-naftoxazol-4,7-disulfonic — uşor accesibil şi preparat printr-o sinteză relativ simplă — a fost folosit drept componentă diazoică activă la obţinerea diverselor tipuri de coloranţi azoici. Prin diazotarea aminoacidului menţionat se obţine sarea de diazoniu de culoare galbenă. Această sare se cuplează în mediu acid cu fenolii, naftolii şi naftilaminele, şi în mediu alcalin cu acetoarilamidele şi derivaţii pirazol-5-onei. Din seria coloranţilor monoazoici sintetizaţi se descriu: colorantul galben obţinut din acetoacetanilidă, colorantul portocaliu obţinut din 1-fenil-3-metilpirazol-5-onă şi colorantul roşu obţinut din 2-naftol. Se indică caracteristicile tinctoriale ale coloranţilor obţinuţi.

Mužik, F. Collection Czech. Chem. Commun., 30, nr. 4, apr. 1965, p. 1 197—1 204.

COROZIUNE

Aplicarea procedeului de sprituire cu un amestec de mai multe componente pentru obţinerea unor pelicule izolante pe betoane şi oţeluri folosite în industria chimică. S-a stabilit că betoanele şi oţelurile protejate cu o peliculă izolantă de material plastic întărit cu fibre de sticlă îşi măresc considerabil rezistenţa mecanică şi anticorosivă.
Procedeul de aplicare manuală, folosit anterior, a fost înlocuit prin sprituire mecanică, care s-a putut realiza numai după punerea la punct a unor dispozitive şi a maşinii proiectate special în acest scop. Piesele metalice se recomandă să fie sablate înainte de a fi protejate.

Schwarz, W. Werkstoffe Korrosion, 16, nr. 4, apr. 1965, p. 310—312.

Cinetica coroziunii oţelului în unele lichide organice cu conţinut de clor. S-a studiat comparativ cinetica procesului de coroziune a oţelurilor cu un conţinut redus de carbon în dicloretan şi cloroform, precum şi în tetraclorură de carbon. În primii doi dizolvanţi organici, produsele de coroziune nu se dizolvă practic de loc, astfel încît pe suprafaţa metalului se formează o peliculă protectoare.
S-a constatat că, din punct de vedere cinetic, coroziunea oţelului în aceşti trei dizolvanţi este în principiu aceeaşi, caracterizîndu-se printr-un proces în mai multe etape. Ceea ce diferenţiază din acest punct de vedere cele trei medii este latura cantitativă a procesului şi, mai ales, conţinutul de cloruri în produsele de coroziune. Acesta trebuie pus în legătură cu polaritatea diferită a dizolvanţilor şi, în consecinţă, cu reactivitatea lor chimică. S-a stabilit că coroziunea oţelului în aceste medii creşte în direcţia $CCl_4 < CHCl_3 < C_2H_4Cl_2$.
În ceea ce priveşte influenţa conţinutului de apă asupra coroziunii oţelului în aceste medii, se remarcă că «conţinutul critic de H_2O» în dizolvanţi, adică cantitatea minimă de apă la care coroziunea are loc, diferă, fiind în legătură directă cu polaritatea substanţei.

Cistiakov, V. M. J. Prikl. Him., 38, nr. 5, mai 1965, p. 1 021—1 026.

Densitatea de curent necesară pentru protecţie catodică

Sawyer, L. J. E., Routley, A. T., Chapman, D. A. şi Crennell, J. T., J. Appl. Chem., 15, nr. 4, apr. 1965, p. 182—190.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Detergenţa şi biodegradabilitatea unor alcooli secundari sulfataţi. Majoritatea alchilsulfaţilor secundari se prepară prin sulfatarea directă a unor olefine. Au fost preparaţi alchilsulfaţi prin sulfatarea unor alcooli secundari liniari care au o distribuţie întîmplătoare de grupe hidroxil în lungul catenei. S-a studiat efectul masei moleculare asupra puterii de spumare, detergenţei pentru bumbac şi puterii de spălare a acestor alchilsulfaţi secundari. S-au comparat puterea de spumare şi detergenţa pentru bumbac a acestor sulfaţi cu respectivele caracteristici ale tetrapropilbenzensulfonatului şi ale alchilsulfaţilor secundari obţinuţi prin sulfatarea directă a unor α-olefine liniare. De asemenea s-a comparat puterea de spălare a alchilsulfaţilor secundari obţinuţi din alcooli şi a celor obţinuţi din olefine cu puterea de spălare a dioctilsulfosuccinatului de sodiu şi a tetrapropilbenzensulfonatului. În continuare s-a determinat biodegradabilitatea la alchilsulfaţi secundari, alchilbenzensulfonaţi «liniari» şi alcool lauric sulfatat.
Din aceste studii comparative rezultă că alchilsulfaţii secundari obţinuţi din alcooli prezintă suficiente proprietăţi pozitive pentru a fi produşi pe scară industrială.

Livingston, J. R. Jr., Drogin, R. şi Kelly R. J. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 4, nr. 1, mart. 1965, p. 28—32.

Comportarea tehnologică a combinaţiilor de alchilarilsulfonat şi eter lauric sulfatat cu produse de condensare proteină — acid gras. Agenţii tensioactivi anionici alchilarilsulfonatul şi eterul lauric sulfatat se caracterizează printr-o bună putere de spumare şi udare, dar prezintă uneori o mai puţin bună compatibilitate pentru piele. Produsele de condensare proteină—acid gras, care sînt de asemenea agenţi anion-activi, prezintă o bună compatibilitate pentru piele, pe lîngă puterea de spumare şi de udare.
S-a studiat influenţarea comportării tehnologice a alchilarilsulfonatului şi eterului lauric sulfatat prin adăugarea unui produs de condensare proteină-acid gras. S-a constatat că combinaţiile prezintă faţă de alchilarilsulfonatul şi de eterul lauric sulfatat, la aceeaşi putere de spumare şi de udare, o mult mai bună compatibilitate pentru piele, iar faţă de produsul de condensare proteină-acid gras, la o diminuare redusă a compatibilităţii pentru piele, o mai bună putere de spumare şi de udare.

Schuster, G. şi Modde, H. Fette ✦ Seifen ✦ Anstrichmittel, 67, nr. 5, mai 1965, p. 347—350.

RĂŞINI SINTETICE

Polidispersia şi structura polietilenei de presiune medie. Pe baza relaţiei dintre viscozitatea caracteristică şi masa moleculară medie, stabilită de autori, pentru polietilenă de presiune medie obţinută pe catalizatori de oxid de crom: $|\eta|^{135°C}_{decalina} = 1 \cdot 16 \cdot 10^{-4} M^{0 \cdot 8}$, s-a putut constata, ca şi în cazul polipropilenei, că macromoleculele acestui polimer se caracterizează printr-o duritate mare.
Se arată că repartiţia maselor moleculare ale acestei polietilene este descrisă în mod satisfăcător de ecuaţia lui Tung. În ceea ce priveşte distanţele interfaciale, acestea nu depind de masa moleculară a polimerului.
O altă caracteristică a acestei polietilene constă în aceea că forma curbelor de curgere a polimerului topit depinde de gradul de polidispersie, în timp ce influenţa temperaturii asupra viscozităţii acestuia nu depinde decît în mică măsură de masa sa moleculară.
Aceste caracteristici ale polietilenei de presiune medie se deosebesc de cele ale polietilenelor obţinute la presiune joasă sau înaltă, explicînd printre altele gradul avansat de cristalinitate, densitatea, stabilitatea termică şi rezistenţa mecanică excepţională a acestui polimer.

Şaleeva, L. F., Marahonov, I. A., Veselovskaia, L. N. Domareva, N. M. Ilcenko, P. A., Semenova, A. S. şi Nikolaeva, I. I. Plasticeskie Massî, nr. 4, apr. 1965, p. 5—10.

Cercetări asupra comportării poliolefinelor în contact cu uleiurile comestibile. Dintre toate poliolefinele cunoscute, polietilena se foloseşte cel mai mult ca material de ambalaj pentru uleiurile comestibile. Pentru a lămuri problema absorbţiei uleiurilor de către poliolefine, cît şi a impurificării acestora cu substanţele solubile din polimer, fenomene care pot avea loc la contactul prelungit între aceste două materiale, se foloseşte o metodă originală, bazată pe diferenţa dintre cifra de iod a extractelor eterice ale poliolefinei înainte şi după contactul cu uleiul. Această diferenţă permite aprecierea atît a cantităţii de ulei absorbite de ambalaj, cît şi a polimerului care difuzează în lichid.
Măsurătorile efectuate au arătat că impurificarea uleiurilor comestibile cu fracţiunile solubile ale polimerului depinde mult de temperatură, fiind neglijabilă pînă la 20°C. Polipropilena se caracterizează printr-o cedare mai redusă a substanţelor solubile decît polietilena de densitate mică. În acest sens se comportă cel mai bine însă polietilena de densitate mare.
În ceea ce priveşte absorbţia uleiurilor de către polimer, care depinde de asemenea în primul rînd de temperatură, s-a stabilit relaţia dintre constanta de difuziune, concentraţia de saturare şi timpul necesar apariţiei primelor picături de ulei pe partea exterioară a ambalajului.

Robinson, L. şi Becker, K. Kunstoffe, 55, nr. 4, apr. 1965, p. 233—239.

Structura poliuretanilor expandaţi

Merten, R., Braun, G. şi Lauerer, D. Kunststoffe, 55, nr. 4, apr. 1965, p. 249—254.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Tetrahidro-1,4-oxazine *N*-substituite, o nouă clasă de combinaţii fungicide. Tetrahidro-1,4-oxazine cu *N*-grupe cicloalifatice sau alchilice cu catenă lungă prezintă o bună activitate fungicidă. Substanţele se sintetizează prin ciclizarea bis-(2-hidroxietil)-aminelor care se obţin din oxizi de alchilen şi amine; prin alegerea potrivită a oxizilor de alchilen şi a aminelor rezultă substituirea corespunzătoare la carbon şi azot. Prin varierea substituenţilor s-au obţinut relaţii între structură şi activitate; activitatea fungicidă maximă se obţine în prezenţa în ciclu în poziţiile 2 şi 6 a hidrogenului sau grupelor alchilice mici şi prin *N*-substituire cu alchili C_{12}—C_{18} sau cicloalchili C_7—C_8, ultimii prezentînd şi o fitotoxicitate mai redusă.

König, K. H., Pommer, E. H. şi Sanne, W. Angew. Chem., 77, nr. 7, apr. 1965, p. 327—333.

Sinteza tiofosfatului de *O,O*-dimetil-S-(1,2-dicarbetoxi)etil (Maloxon) şi a compuşilor înrudiţi din trialchilfosfaţi şi disulfuri organice. Bis(carbalcoxialchil)disulfurile reacţionează cu trialchilfosfiţi pentru a da tiofosfaţi de *O,O*-dialchil-S-carbetoximetil, S-2-carbetoxietil şi S-(1,2-dicarbalcoxi)etil. Ca subproduse se obţin sulfuri de S-alchilcarbalcoxichil. Reacţia este mai rapidă decît cea cu disulfurile de alchil nesubstituite. Se descriu obţinerea, proprietăţile cu spectrul *O,O*-dimetil-S-(1,2-dicarbetoxi)etil-tiofosfatului, oxo-analogul Malathionului, şi care apare ca intermediar printre produsele metabolice ale acestuia.

Ailman, D. E. J. Org. Chem., 30, nr. 4, apr. 1965, p. 1 074—1 077.

Combaterea moliilor cu ajutorul insecticidelor. I. Insecticide cu un nucleu de ciclohexan clorurat cu punte. Se discută eficacitatea biologică a două noi insecticide dienice clorurate, înrudite structural cu dieldrinul — endosulfanul (thiodanul) şi alodanul —, în combaterea moliilor din ţesăturile textile de lînă şi bumbac.
Eficacitatea insecticidelor a fost încercată pe larve de *Tineola bisselliella Humm* şi *Anthrenus vorax Waterh.* Se descrie metoda de lucru folosită.
Experienţele efectuate au arătat că ambele preparate au o acţiune toxică asupra moliilor, similară dieldrinului, însă numai alodanul prezintă o aderenţă mare pe lînă spălată sau curăţată pe cale uscată. Cele două insecticide prezintă şi o toxicitate mai redusă pentru animale cu sînge cald (în special alodanul) decît dieldrinul.

Hueck, H. J. şi La Brijn, J. J. Soc. Dyers Colourists **81**, nr. 4, apr. 1965, p. 158—161.

Ierbicide pentru livezi

Konopleva, V. Zaşcita Rast, ot Vreditelei i Boleznei, **10**, nr. 5, mai 1965, p. 24—25.

DETERGENŢI

Sulfoclorurarea şi sulfooxidarea hidrocarburilor parafinice. Sulfoclorurarea realizată prin introducerea simultană a unui amestec hidrocarbură—bioxid de sulf — clor într-un mediu inert, în prezenţa radiaţiilor ultraviolete şi sulfooxidarea (reacţia hidrocarburilor cu bioxid de sulf şi oxigen în prezenţa radiaţiilor ultraviolete la 15—20°C) permit introducerea directă de grupe sulfonice în hidrocarburi alifatice. Materiile prime — hidrocarburi parafinice neramificate — sînt produse în cantităţi crescînde prin procese de cristalizare extractivă cu uree sau prin extracţie cu site moleculare.
Sulfoclorurile alifatice sînt substanţe foarte reactive, potrivite pentru multe reacţii (amidare cu etoxilare ulterioară, desulfurare la cloruri de alchil, reducere la acizi sulfinici, mercaptani etc.). Sulfonaţii superiori C_{12}—C_{18} neramificaţi sînt detergenţi cu bună biodegradabilitate.
Substituţia are loc statistic, la sulfooxidare reactivitatea hidrogenului secundar fiind mult mai mare.

Asinger, F. şi Fell, B. Erdöl Kohle, **18**, nr. 4, apr. 1965, p. 273—281

Determinarea indicelui de hidroxil la rășini alchidice prin acetilare catalizată de acizi. Se descrie o metodă rapidă pentru determinarea indicelui de hidroxil prin acetilare catalizată de acizi. Principiul metodei constă în acțiunea asupra probei de analizat a unui amestec de anhidridă acetică și acid percloric, într-un dizolvant inert, la temperatura camerei, distrugerea excesului de anhidridă acetică prin adăugarea unei soluții apoase de piridină și retitrarea acidului acetic în modul cunoscut.

Se indică rezultatele obținute cu metoda acetilării catalizate de acizi și cu metoda anhidridă acetică—piridină, în cazul diferitor produse.

Devierile constatate sînt $\pm 1{,}5\%$ la indici de hidroxil de aproximativ 40 și $\pm 0{,}6\%$ la indici de hidroxil de aproximativ 100, încadrîndu-se astfel în devierile permise de $\pm 3\%$.

Metoda este adecvată mai ales pentru analize în serie.

Schrötter, E. Plaste Kautschuk, **12**, nr. 4, apr. 1965, p. 248–249.

Sisteme de detectoare în cromatografia de gaze. După o succintă enumerare a cerințelor de bază impuse diverselor sisteme de detectoare pentru cromatografia de gaze, se prezintă în mod detaliat construcția și funcționarea următoarelor tipuri de detectoare: detectoare de conductibilitate electrică, detectoare de ionizare (ionizare în flacără, ionizare prin iradiere), insistîndu-se asupra detectorului cu argon, a detectorului de tipul micro-cross-section (MCS) și a detectorului cu captură de electroni. În încheiere se prezintă sistemul de detector care utilizează principiul balanței de densitate a gazelor.

Se indică de asemenea o serie de criterii pentru verificarea și alegerea detectoarelor pentru determinările calitative, cantitative, cît și pentru unele lucrări cromatografice speciale.

Derge, K. Chemiker, Z., **89**, apr. 1965, p. 247–262.

Derivații 2-(2-tiazolilazo)fenolului ca reactivi analitici. VII. Determinarea spectrofotometrică a zincului cu 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol. S-a studiat dozarea spectrofotometrică cu ajutorul 1-(2-tiazolilazo)-2-naftolului a urmelor de zinc (pînă la 0,1 mg) în oxidul de toriu și magneziul metalic. Zincul formează cu compușii de acest tip complecși de culoare albastră sau roșie-violetă, extractibili în cloroform și care prezintă un maximum de absorbție la 600 mμ. S-a examinat interferența a 29 de cationi și a 11 anioni în prezența și în absența citratului de amoniu și a dimetilglioximei. Hg(II), Mn(II), Cd(II), U(VI), EDTA, cianurile și pirofosfații interferă, dar Mg(II) și Mn(II) pot fi mascați prin adaos de tiosulfat, respectiv de periodat. Dacă Cd(II) este prezent în soluție, se impune intercalarea unei faze speciale de separare prin schimb de ioni și extracție cu ditizonă.

Kawase, A. Talanta, **12**, nr. 3, mart. 1965, p. 195–210.

Analiza cromatografică pe strat subțire în domeniul agenților activi de suprafață. S-a studiat comportarea agenților activi de suprafață cu ajutorul analizei cromatografice pe strat subțire, în vederea unei separări calitative a substanțelor tensioactive din diferite amestecuri: detergenți, produse cosmetice, substanțe auxiliare pentru industria textilă etc. Metoda are o valoare orientativă, constituind un auxiliar prețios pentru analiza cantitativă, cu ajutorul schimbătorilor de ioni, a agenților activi de suprafață.

Rey, K. Fette. Seifen. Anstrichmittel, **67**, nr. 3, mart. 1965, p. 217–221.

Determinarea colorimetrică și polarografică a galiului în materialele aluminoase. Se descrie o metodă colorimetrică pentru determinarea galiului cu ajutorul rodaminei B. După separarea prealabilă a aluminiului cu eter izopropilic, s-a determinat galiul sub formă de complex cu rodamină B, extrăgîndu-se complexul din mediu acid cu un amestec eter/benzen (1/3). Se recomandă ca *p*H-ul soluției să fie cuprins în limitele 6–6,5 HCl *n*. Fierul, aurul, antimoniul și taliul, care deranjează mersul determinării, se îndepărtează cu triclorură de titan. Galiul poate fi determinat în limitele 1–80 p.p.m. Determinarea polarografică a galiului se face în mediu alcalin, în prezență de săruri de amoniu, la un potențial de 1,2–1,6 V. Zincul, plumbul, cuprul, aluminiul și fierul, care deranjează determinarea, se îndepărtează prin extracție cu eter etilic, saturat cu HCl gazos. Metoda permite determinarea galiului în limitele 5–50 p.p.m.

Kiklas, J., și Wyrwo-Szota, H. Rudy Metale Niezelazne, **10**, nr. 3, mart. 1965, p. 147–150.

Determinarea cantităților mici de vanadiu după activitatea catalitică a compușilor săi. S-a studiat acțiunea catalitică a vanadiului pentavalent asupra reacției de oxido-reducere dintre anilină și ionul bromat în mediu slab acid. Variația liniară a vitezei de reacție în funcție de densitatea optică a soluției în timp a fost studiată fotometric. Produsul de oxidare a anilinei, colorat brun, s-a extras cu benzen, toluen, ciclohexan, eter dibutiletilic. Determinarea vanadiului este deranjată de prezența ionilor de Cr^{3+}, Ni^{2+} și Co^{2+}, datorită colorației acestora.

Lazarev, A. I. și Tronina, E. M. Zavodsk. Lab., **31**, nr. 3, p. 270–272.

Metodă nouă de determinare cantitativă a unor concentrații mici de apă prin intermediul etillitiului. Se dau rezultatele obținute la determinarea, în două variante, a unor concentrații mici de apă cu ajutorul combinației organometalice etillitiul. Ambele variante se bazează pe reacția dintre apă și combinația organo-metalică cu formare de hidroxid de litiu și etan. În prima dintre acestea, etillitiul nereacționat se dezactivează cu clorură de benzil în tetrahidrofuran, iar conținutul de apă este redat de cantitatea de hidroxid de litiu rezultată. Conform celei de-a doua variante, cînd se adaugă inițial o cantitate exact măsurată de etillitiu, excesul rămas după reacția cu apă este transformat în alcoxidul respectiv, conform reacției:

$$V_2O_5 + 2LiC_2H_5 \longrightarrow V_2O_3 + 2LiOC_2H_5,$$

iar trioxidul de vanadiu format se determină prin titrare cerimetrică. Toate etapele analizei, cu excepția titrărilor, se efectuiază sub vid. Rezultatele obținute au arătat că în ambele cazuri este necesar un exces relativ mare de etillitiu față de apă (10 : 1) și efectuarea obligatorie a unei probe oarbe. Cea de-a doua variantă dă rezultate mai precise și se caracterizează printr-o bună reproductibilitate, eroarea nedepășind 2,5% (în cazul unor cantități de 1–2 mg H_2O).

Poliakov, D. K. Vîsokomolekul. Soedin, **7**, nr. 4, apr. 1965, p. 606–608.

Analiza completă a carburii de calciu tehnice. A fost pusă la punct schema unei analize complete a carbidului tehnic, determinîndu-se următoarele substanțe: CaC_2, SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO total, MgO, S, P, $CaCN_2$ liber, C liber. Se arată metoda folosită pentru fiecare dintre substanțele arătate. Durata totală a analizei este de 20 ore. Eroarea relativă a metodelor aplicate este de circa 1%.

Airapetianț, E. G. și Kacianova, E. A. Zavodsk. Lab., **31**, nr. 4, apr. 1965, p. 412–413.

Separarea și determinarea seleniului și telurului prin metoda sinterizării cu amestec Eschka. S-a stabilit că în cazul dezagregării probelor care conțin seleniu și telur cu amestec Eschka, timp de 40 min la 800°C, are loc simultan separarea acestor elemente, datorită faptului că se formează seleniatul de magneziu, ușor solubil, și ortoteluratul de magneziu, practic insolubil.

După dizolvare cu apă fierbinte, se determină în soluție seleniul (de exemplu prin metoda cu tiosulfat), iar în reziduul insolubil—telurul. Determinarea nu este deranjată de prezența ionilor de Fe, Cu, Pb, Ag, Ba, Ca, Cr, Al, Si, S și As. Eroarea relativă este de 2% pentru seleniu și 1,8% pentru telur.

Kniazeva, R. N. și Kleiman, V. I. Zavodsk. lab., **31**, nr. 4, apr. 1965, p. 410–412.

Identificarea compușilor cu sulf prin cromatografie pe hîrtie. Fluorescein-1,3,6,8-tetramercuritetraacetat (TMF) a fost folosit drept reactiv selectiv pentru identificarea unor compuși organici cu sulf și a albuminelor prin cromatografie pe hîrtie. Substanțele ce conțin grupe —SH și —SCNH, precum și albuminele sting fluorescența inițială galbenă-verzuie a TMF, în timp ce sulfurile și polisulfurile organice produc același efect numai după reducerea lor cu o soluție de sodiu în amoniac lichid. Reacția este cel puțin cu un ordin de mărime mai sensibilă decît cea cu nitroprusiat și este indicată pentru cromatografia pe hîrtie și pe strat subțire.

Havir, J., Vrestal, J. și Chromy, V. Chem. Listy, **59**, nr. 4, apr. 1965, p. 431–434.

DIVERSE

Studiul limitelor de explozie ale unor hidrocarburi halogenate. Se descrie o nouă aparatură simplă şi eficace, din sticlă, pentru determinarea limitelor inferioare şi superioare ale unor gaze sau vapori în amestec cu aer, care se caracterizează printr-o amestecare omogenă a componentelor de ardere şi un sistem foarte eficace de dozare a acestor componente.

Supunînd o serie de hidrocarburi halogenate unor astfel de probe, s-a constatat că valoarea limitelor de explozie pentru substanţe depinde de structura acestora. Prin substituţia atomilor de hidrogen cu atomi de halogen creşte limita inferioară şi superioară de explozie, îngustîndu-se în acelaşi timp acest domeniu. Aceasta are loc în cele mai multe cazuri datorită creşterii mai accentuate a limitei inferioare de explozie. Fenomenul este cu atît mai accentuat cu cît numărul de atomi de hidrogen substituiţi este mai mare.

O excepţie de la această regulă o constituie fluorura de viniliden şi trifluoretilena, ale căror limite superioare de explozie sînt mai mici decît pentru etilenă şi 1,1,1-trifluorpropilena, care se caracterizează printr-un domeniu de explozie ceva mai mare decît propilena.

Baratov, A. N. şi Kucer, V. M. J. Prikl. Him., **38**, nr. 5, mai 1965, p. 1 068–1 072.

Măsuri de protecţie contra substanţelor toxice din laboratoare. O analiză detaliată a cauzelor de intoxicaţie cu substanţe nocive în laboratoarele de chimie arată că acestea pot pătrunde în organism prin trei căi: prin piele, prin căile respiratorii şi prin tractul digestiv. Cel mai frecvent întîlnite fac parte din prima categorie (60%). De aici rezultă că o atenţie specială trebuie acordată măsurilor de protecţie directă a pielii (îmbrăcăminte de protecţie) şi regulilor de igienă generală ca o măsură obligatorie pentru toţi cei expuşi unor astfel de pericole.

Nu este absolut necesar a se studia detaliat acţiunea fiecărei substanţe nocive şi a măsurilor de protecţie contra acesteia. Sînt o serie de reguli stabilite prin experienţă care ajută mult la preîntîmpinarea accidentelor. Astfel, de exemplu, concentraţia maximă admisă a vaporilor substanţelor anestezice, exprimată în procente volumetrice, este egală cu 1/50 din presiunea lor de vapori la 37°C, exprimată în mm col. Hg. O altă regulă aplicabilă pentru majoritatea gazelor şi vaporilor constă în aceea că fiecare mm de presiune pentru acestea este echivalent cu 1 300 p.p.m. ale substanţei exprimate în volume, ceea ce reprezintă o indicaţie importantă atît pentru pericolul de explozie, dacă este vorba de gaze explozive, sau de intoxicaţii în cazul unor substanţe nocive.

În continuare se tratează problema permeabilităţii prin piele a diferitelor substanţe organice în funcţie de grupele lor funcţionale, cît şi a reactivităţii lor cu proteinele.

Steere, N. V., J. Chem. Educ., **42**, nr. 4, apr. 1965, p. 285–289.

Stadiul actual al aplicaţiilor tehnice ale materialelor solide fluidizate. Pe baza datelor din literatura de specialitate recente se prezintă posibilităţile de aplicare a materialelor solide fluidizate în diferite ramuri ale tehnicii. Dintre procesele fizice se citează tehnologiile de amestecare, granulare, purificare a gazelor, încălzire-răcire, uscare-umectare, evaporare, saturare, sublimare, cristalizare, dizolvare, extracţie, adsorbţie-desorbţie, vopsire.

În categoria proceselor chimice se menţionează utilizarea materialului solid ca purtător de căldură (procedee de cracare în petrochimie) drept catalizator (cracarea catalitică a ţiţeiului, obţinerea anhidridei ftalice, procese de oxidare etc.), precum şi drept componentă de reacţie (obţinerea combustibililor solizi, gazificarea cărbunilor, procesele metalurgice de prăjire, răcirea combustibilului nuclear în reactoarele atomice etc.).

Reüter, H. Chemiker Z., **89**, nr. 8, apr. 1965, p. 276–282.

Rezolvarea numerică a problemelor cu calculator analog şi analizor

Szelényi, G. Erdöl Kohle, **18**, nr. 4, apr. 1965, p. 302–305.

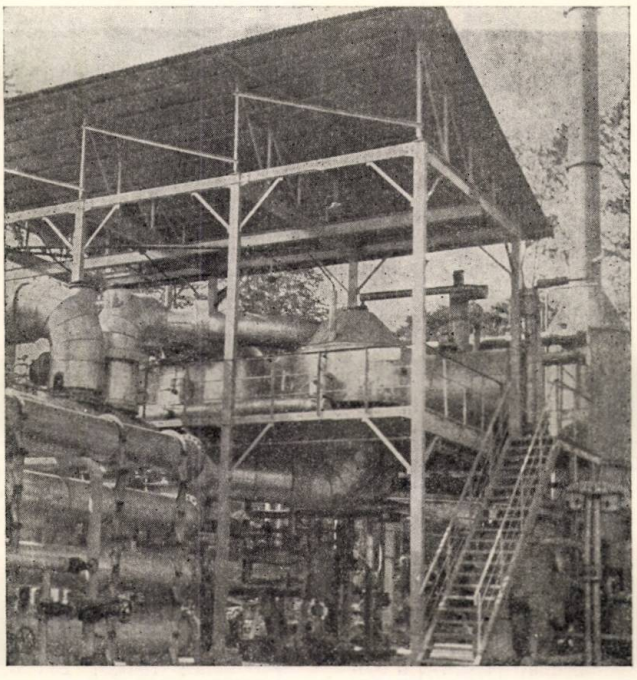
Rolul analogiei, al modelării şi al clasificării în cercetările chimice

Bankowski, Z. Wiadomosci Chem., **19**, nr. 4 (214), apr. 1965, p. 259–274.

Tehnica planului reticular — un auxiliar pentru planificarea şi controlul proiectelor cercetării tehnico-ştiinţifice

Heyde, W. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 5, mai 1965, p. 276–281.

◇◇◇ ◇◇◇



Un aspect de la instalaţia de formaldehidă de la Combinatul chimic — Victoria.

Informaţii economice

Conform previziunilor Comisiei de planificare din India, capacitatea de producţie a polietilenei la nivelul anului 1970 va atinge 1 mil. t.

★

La Kurosaki, în Japonia, a fost pusă recent în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea acidului tereftalic, cu o capacitate de producţie de 19 200 t/an, din care 9 000 t/an pentru fabricarea unui acid liber de înaltă puritate, apt pentru esterificare directă cu etilenglicolul pentru obţinerea fibrelor poliesterice, şi restul de 10 800 t/an pentru fabricarea dimetiltereftalatului.
Procedeul de obţinere a acidului tereftalic liber pentru fibre a fost pus la punct de către Toyo Rayon, care a pus la punct şi procedeul de polimerizare.

★

În R. D. Germană se construieşte o conductă de circa 350 km lungime, care va alimenta instalaţiile de cracare de la Leuna cu fracţiuni petroliere produse la rafinăria de la Schwedt pe Oder. Capacitatea de transport a acestei conducte este de circa 2 mil. t/an.
Conducta va fi construită de o întreprindere poloneză în decurs de doi ani. La Leuna se construieşte într-o primă etapă o instalaţie de cracare care va funcţiona la 700—800°C, cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an. O parte din etilenă va fi comprimată la 1 500 at şi polimerizată. Instalaţia de polimerizare va avea o capacitate de producţie de 24 000 t/an.
În perioada 1966—1970 pe platforma industrială de la Leuna se vor construi noi unităţi. Printre acestea figurează o a doua instalaţie de cracare, cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an etilenă. Această nouă sursă de etilenă va permite Uzinelor chimice-Buna să abandoneze instalaţia de hidrogenare a acetilenei şi să dea acetilenei din carbid alte utilizări.
Uzinele Leuna II, în afară de etilenă, vor livra uzinelor Buna 12 000 t/an butadienă pentru fabricarea cauciucului sintetic, renunţîndu-se şi la această fabricaţie la acetilenă, care va fi destinată altor utilizări.
Într-o etapă următoare se vor construi la Leuna o instalaţie pentru fabricarea fenolului, o instalaţie pentru purificarea fracţiunilor C_3 şi C_4 şi o instalaţie de caprolactamă, cu o capacitate de producţie de 25 000 t/an. Prin realizarea acestei ultime instalaţii, capacitatea de producţie a caprolactamei în R.D. Germană se va dubla. Parte din caprolactama rezultată va fi utilizată la Combinatul de fibre sintetice de la Guben, iar restul la celelalte uzine pentru fabricarea fibrelor sintetice, ca cea de la Schwarza, Wolfen, Premnitz.
În perioada 1963—1970 investiţiile în industria chimică vor creşte de şase ori.

★

În R. P. Bulgaria, la Vidin, pe malul Dunării, se va construi un nou complex petrochimic. Pentru lucrările de amenajare a terenului sînt angrenate o serie de firme iugoslave. În apropiere de acest amplasament se va construi şi uzina de fibre poliesterice, contractată cu o firmă din R. F. Germană şi o firmă engleză.

★

La Dormagen în R. F. Germană se construieşte o instalaţie pentru fabricarea acidului azotic, cu o capacitate de producţie de 540 t/zi acid de 98%. Procedeul folosit Bamag constă din oxidarea directă a amoniacului la presiunea atmosferică, oxizii rezultaţi fiind apoi comprimaţi pentru a fi oxidaţi în continuare cu oxigen. Procedeul menţionat permite obţinerea directă a unui acid foarte concentrat. Materia primă necesară acestei instalaţii este asigurată de o linie tehnologică de amoniac, cu o capacitate de producţie de 300 000 t, care utilizează procedeul Kellog. Acest procedeu este utilizat în prezent în mai multe ţări pe linii tehnologice cu capacităţi de producţie între 894 şi 1 027 t/zi. Pentru comprimarea gazelor, procedeul menţionat foloseşte numai compresoare centrifugale, cu un consum minim de energie electrică.

★

Instalaţia pentru fabricarea oxidului de etilenă contractată de R. S. Cehoslovacă cu o firmă japoneză va dispune de o capacitate de producţie de 15 000 t/an. Valoarea contractului este de 800 000 dolari, în care se cuprinde costul licenţei şi al instalaţiei fără montaj şi construcţii. Proiectarea instalaţiei va fi făcută de firma Japan Gasolin Company, iar livrarea furniturii de către firma Sumitomo Shoji Kaisha.
Firmele japoneze au oferit o serie de instalaţii pentru fabricarea produselor chimice R. D. Germane, R. P. Bulgaria, R. P. Polone.
Ţările socialiste manifestă interes pentru producerea de etilenoxid pentru etilenglicol în vederea fabricării de fibre poliesterice.

★

Capacităţile de producţie ale stereoelastomerilor în S.U.A., la începutul trimestrului II 1965, sînt următoarele: cauciuc polibutadienic 175 000 t/an, copolimeri etilenă-propilenă şi terpolimeri 43 000 t/an şi cauciuc poliizoprenic 82 000 t/an.
Pentru fabricarea cauciucului polibutadienic există cinci uzine, dintre care una cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an, două cu o capacitate de producţie de cîte 30 000 t/an fiecare şi două cu o capacitate de producţie de cîte 50 000 t/an fiecare.
Pentru copolimerii etilenă-propilenă şi terpolimeri există trei instalaţii, din care două cu o capacitate de producţie de 14 000 t/an fiecare şi o instalaţie de 15 000 t/an.
Pentru cauciucul poliizoprenic există trei instalaţii cu următoarele capacităţi de producţie: 18 000, 28 000, 36 000 t/ an.
La începutul anului 1966 va fi pusă în funcţiune o nouă instalaţie de 60 000 t/an cauciuc polibutadienic, iar una dintre instalaţiile existente se măreşte cu 18 000 t/an. Tot în anul viitor una dintre instalaţiile de 28 000 t/an cauciuc poliizoprenic îşi măreşte capacitatea de producţie la 45 000 t/an.
Trebuie menţionat că pentru o capacitate totală de producţie de 300 000 t/an stereoelastomeri, consumul S.U.A. la nivelul anului 1965 este estimat la 180 000 t/an, ceea ce reprezintă un indice de utilizare a capacităţilor de producţie instalate de circa 60%. Consumul de stereoelastomeri, care a atins în perioada 1962 — 1964 un indice de creştere mediu anual de 33%, se întrevede a atinge în perioada 1965—1970 un indice de creştere mediu anual de 10%. Din întreaga producţie de stereoelastomeri, 86% sînt consumate de industria anvelopelor, restul de 14% fiind destinate celorlalte utilizări, dintre care un consumator principal îl constituie industria cablurilor electrice. În prezent se consideră, după aceleaşi surse, că poliizoprenul şi copolimerul etilenă-propilenă cunosc o popularitate mai mare în comparaţie cu cauciucul polibutadienic. În premisa în care cauciucul etilenpropilenic se va introduce puternic în industria anvelopelor, dinamica producţiei şi consumului acestui elastomer va fi cu mult peste cea estimată.

★

Ca urmare a unui acord încheiat între Consiliul chinez pentru promovarea comerţului internaţional şi firma « Italviscosa », R. P. Chineză va importa din Italia fibre sintetice şi celofibră în valoare de 2,6 miliarde lire italiene.

★

Recent, la Universitatea din Pensylvania s-a obţinut un nou ierbicid pentru tratarea pădurilor, denumit Fenuron. Acest ierbicid are un efect selectiv, avînd însuşirea de a distruge speciile nedorite de arbori de pădure, fără a dăuna altor specii.
La tratarea cu granule de Fenuron a plantaţiilor mixte de stejar şi molid s-a constatat că majoritatea puieţilor de stejar au fost distruşi, iar peste 80% din puieţii de molid s-au păstrat.

În felul acesta, specialiştii forestieri dispun de un nou procedeu, care permite transformarea pădurilor cu esenţe mixte în păduri de răşinoase. Arborii pieriţi vor fi folosiţi ca materie primă pentru industria de celuloză şi hîrtie.

★

În cursul trimestrelor I—III (inclusiv) ale anului 1964 producţia totală a industriei chimice italiene a crescut cu 9,5%, faţă de perioada corespunzătoare a anului 1963. În continuare se dau cîteva date asupra perspectivelor de dezvoltare a unor produse ale industriei chimice italiene.

Produsul	1964	1965	1966
	(producţia în mii t)		
Acid acetic	80	90	100
Amoniac sintetic	1 300	1 400	1 600
Detergenţi sintetici	195	240	280
Oxid de etilenă	30	40	50
Glicerină	12	13	13
Alcool metilic	95	110	130
Anhidridă ftalică	62	65	75
Produse sodice	780	830	880
Stearină	6,5	6,5	6,5
Acid sulfuric	3 000	3 200	3 400

★

La Pimpri, India, a intrat în funcţiune o fabrică de penicilină cu capacitatea de 9 mil. mega-unităţi/an. În prezent, datorită extinderii, modernizării şi perfecţionării tehnice a întreprinderii, capacitatea fabricii a ajuns la 60 mil. mega-unităţi/an. De asemenea, a sporit producţia fabricii de streptomicină, şi anume de la 45 la 90 t/an.

În prezent, în India se produc şi alte antibiotice, de exemplu oxitetraciclină şi clorotetraciclină, obţinute în urma cercetărilor ştiinţifice efectuate. Între altele, s-au obţinut două antibiotice foarte importante pentru tratamentul afecţiunilor micotice — hamicină şi darmostatină.

Cu ajutorul Uniunii Sovietice se construiesc o fabrică de antibiotice la Rishikeshe, o uzină pentru produse chimico-farmaceutice la Haiderabad şi o întreprindere pentru producţia de utilaj chimic la Madras.

Ambele întreprinderi urmează să intre în funcţiune la mijlocul anului 1966.

În întreprinderile farmaceutice din India se desfăşoară ample lucrări de cercetare pentru elaborarea metodelor de fabricaţie în condiţiile climei tropicale.

Cel de-al treilea plan cincinal de dezvoltare al Indiei prevede ca producţia de antibiotice să ajungă la 300 t/an, iar a altor produse farmaceutice pînă la 3 000 t/an Această creştere a producţiei indigene va permite să se reducă într-un viitor apropiat importul de preparate farmaceutice în India.

★

Sînt în curs tratative între autorităţile de resort din R. P. Ungară şi firma austriacă «Oesterreichische Stickstoffwerke» pentru o coproducţie industrială în domeniul fibrelor acrilice. Se proiectează ca firma austriacă să furnizeze monomerul acrilic necesar producţiei de fibre acrilice, care ulterior să fie prelucrat de industria maghiară.

Totodată, firma Oesterreichische Stickstoffwerke montează în R. P. Ungară utilaje pentru construcţia unei instalaţii de reformare a gazului de sinteză, a unei uzine de acid fosforic şi a unei uzine de îngrăşăminte. Valoarea acestor investiţii este de 380 mil. şilingi.

★

O nouă uzină de produse azotoase a intrat în funcţiune la Grena (Danemarca). Noua uzină are o capacitate anuală de 100 000 t amoniac lichid şi 75 000 t azotat de amoniu.

★

În Iran urmează să fie construit un complex petrochimic. Noua întreprindere va produce anual 20 000 t policlorură de vinil, 20 000 t polietilenă, 7 000 t detergenţi, 10 000 t cauciuc sintetic şi 20 000 t fibre sintetice. Cir ca 90% din producţie sînt destinate pieţii interne.

Cărţi noi

MOGA, I. şi RALEA, V.

Utilaje şi instalaţii în industria chimică şi rafinării

Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1964, 301 p., 37 fig., 13 tabele, format 175 × 215 mm.

Destinată cadrelor tehnice cu pregătire medie, cartea cuprinde o descriere a utilajelor din industria chimică şi rafinării petroliere. Fără a avea pretenţia de a epuiza toată lista de tipuri de utilaje întîlnite în industria noastră, autorii au căutat să le prezinte pe cele mai importante, şi la fiecare categorie de utilaje să scoată în evidenţă ceea ce este specific. Detaliile constructive nu au fost luate în considerare. Descrierea fiecărei categorii de utilaje este însoţită de schema respectivă şi este subliniat în mod deosebit modul lor de funcţionare.

Fiecărui proces îi este consacrat un capitol aparte, care cuprinde: o parte generală cu noţiunile teoretice legate de acel proces; metode de efectuare a procesului; utilaje şi instalaţii folosite; întreţinerea şi reparaţia utilajelor şi instalaţiilor respective. În partea generală sînt date (la nivelul corespunzător) toate elementele necesare cunoaşterii procesului respectiv. De asemenea, prezentînd metodele de efectuare a procesului, sînt indicate toate procesele aplicate în practică. De exemplu, în capitolul consacrat transmiterii căldurii sînt arătate pe larg încălzirea cu purtători de căldură: în stare gazoasă sau de vapori (cu gaze de ardere, cu aer cald, cu abur şi cu vapori), în stare lichidă (apă caldă, uleiuri, lichide organice, săruri şi metale topite)şi în stare solidă (procedeul termofor), precum şi toate tipurile de încălzire electrică. În continuare, schimbătoarele de căldură sînt prezentate în toată diversitatea lor mare, după scopul utilizării şi după modul de contact între fluide. Subcapitolele consacrate operaţiilor de întreţinere şi reparaţie cuprind, întabelate, normele pentru întreţinerea zilnică şi periodică, precum şi reparaţiile curente, mijlocii şi capitale la fiecare tip de utilaje. Aceste date sînt deosebit de utile atît pentru operatori sau personalul de întreţinere cît şi pentru cadrele de supraveghere şi control din unităţile industriale. Defecţiunile şi degradările ce pot apărea, precum şi modul lor de remediere sînt arătate în mod amănunţit, pentru toate utilajele descrise în carte.

Sînt prezentate, de asemenea, utilaje şi instalaţii pentru transportul şi depozitarea materialelor solide şi a fluidelor, dezvoltîndu-se în mod special materialul referitor la conducte şi pompe pentru lichide, precum şi pentru transportul gazelor. Amestecarea materialelor în mediu lichid şi separarea sistemelor eterogene lichide şi gazoase s-au bucurat de o atenţie specială din partea autorilor. Utilajele şi instalaţiile pentru condensare, evaporare, cristalizare, sublimare şi extracţie ocupă capitole ample, iar celor pentru distilare şi rectificare, absorbţie şi adsorbţie li s-a acordat un spaţiu deosebit de mare.

Dintre utilajele speciale pentru reacţii chimice sînt descrise reactoare diferite (statice şi rotative de tip tambur), camere de reacţie, turnuri şi coloane de reacţie, precum şi diverse tipuri de cuptoare. Cele cîteva instalaţii tehnologice din industria chimică expuse întregesc acest material documentar consacrat utilajelor din industria chimică.

TILENSCHI, S.

Chimie colodială

Bucureşti, Editura tehnică, 1964, 567 p., 363 fig., 87 tabele, format 250 × 175 mm

Precedată de unele traduceri, această lucrare are meritul de a fi prima carte de chimie coloidală elaborată de noi. Dificultăţile inerente începutului s-au dovedit a fi foarte mari nu numai datorită lipsei unei metodologii stabilite, ci şi complexităţii deosebite a domeniului chimiei coloidale. Dezvoltată la graniţa dintre fizică şi chimie, preluînd un uriaş material acumulat în cele mai diverse domenii, ştiinţa sistemelor coloidale a devenit în prezent pe cît de complexă pe atît de necesară specialiştilor din toate ramurile industriei chimice şi industriilor similare, agrochimiştilor şi biologilor etc.

Tratarea prin metode fizico-matematice a problemelor chimiei coloizilor constituie calea cea mai laborioasă pentru studiul fenomenelor respective. Autorul caută să prezinte problemele în acest mod cu toate greutăţile întîmpinate, recurgînd la tratarea calitativă-descriptivă numai acolo unde teoria nu este suficient de bine conturată. Datele necesare experimentărilor sau determinărilor analitice şi descrierea aparaturii respective întregesc armonios aspectele teoretice, completînd ansamblul de cunoştinţe pe care autorul a dorit să le cuprindă.

Meritul principal al acestei lucrări este acela că au fost cuprinse toate aspectele complexe ale chimiei coloidale, făcînd vaste incursiuni în chimia fizică pentru a completa într-un tot unitar cunoştinţele necesare unui studiu ştiinţific al sistemelor coloidale. Expunînd într-o ordine logică întreg materialul, autorul analizează fenomenele fizice coloidale şi cele cinetice moleculare pentru a se opri mult asupra fenomenelor optice şi electrice ale sistemelor coloide. De o primă importanţă este fizico-chimia suprafeţelor, autorul dezvoltînd mult studiul adsorbţiei şi al straturilor subţiri. La acelaşi nivel ştiinţific sînt expuse diverse sisteme coloide. Trebuie reţinut în mod deosebit studiul soluţiilor de polimeri, a căror termodinamică nu a mai fost tratată în literatura noastră. Importanţa deosebită în practică a solilor liofili micelari şi a pseudocoloizilor justifică extinderea dată acestora în carte. Abordînd probleme de biofizică moleculară s-a asigurat chimiştilor biologi un material deosebit de util.

Modul în care autorul şi-a propus să trateze problemele de chimie coloidală presupune însă şi obligativitatea unei exigenţe deosebite faţă de modul de exprimare, definirea precisă a noţiunilor şi folosirea unor demonstraţii riguroase. Uneori, modul de exprimare este defectuos, iar în anumite cazuri se produc chiar confuzii. De exemplu, la p. 70 se vorbeşte de « forţa sau energia liberă a unui amestec (a unei soluţii) F, sau echivalentul acesteia μ (potenţialul chimic)» referindu-se şi la relaţiile matematice indicate în anexe — « Termodinamica». În demonstraţia respectivă se confundă potenţialul chimic, care se referă la un component al sistemului, cu funcţia termodinamică corespunzătoare întregului sistem. În continuare, relaţiile la care face apel autorul prezintă o serie de lacune. Astfel, la definiţia potenţialului chimic trebuia precizat şi completat cu: « moli de component, rămînînd constantă compoziţia sistemului».

Se constată, de asemenea, nerespectarea anumitor reguli la formule date imediat una după alta. Cu indicele i este notat într-un loc componentul, iar în alt loc faza, ceea ce este defectuos, ca şi notarea entalpiei libere cu F, pentru ca în continuare F să se refere la potenţialul termodinamic la volum constant (notat cu A anterior). Era absolut necesară precizarea că în orice caz $dF \neq dA$, pentru a nu se confunda aceste noţiuni.

O altă notaţie defectuoasă se constată la tabela de la p. 541, unde se notează " $\ll H$ (entalpia sau căldura Q) $\gg$. Această tabelă este incorect exprimată principial deoarece « Q = const.» nu are nici o semnificaţie. Q nu este o funcţie de stare, ci de căldura primită sau cedată de sistem. Nu poate fi confundată entalpia cu căldura din cauza unui mod de exprimare defectuos. De asemenea, trebuia precizat că se referă la variaţia funcţiilor termodinamice (ΔU, ΔH), ceea ce ar fi evitat alte confuzii. Cu toate aceste exemple de lipsuri, cartea rămîne o încercare izbutită a autorului de a pune la îndemîna celor interesaţi o lucrare de chimie coloidală valoroasă. Aceste precizări şi corectări într-o ediţie viitoare vor ridica mult valoarea ştiinţifică a cărţii.

SYKES, P.

Reacktionsmechanismen der organischen Chemie (Mecanisme de reacţie în chimia organică)

Weinheim, Verlag Chemie, 1964, 262 p.

Fără a avea pretenţia de a cuprinde studii deosebit de aprofundate în acest domeniu, lucrarea se distinge printr-o sistematizare şi o claritate prin care depăşeşte cărţile consacrate. Fiind abordate toate aspectele legate de mecanismele de reacţie din chimia organică, cartea reprezintă un material de o utilitate deosebită. După capitolele consacrate structurii moleculelor şi proprietăţilor acido-bazice, expuse în lumina celor mai noi cunoştinţe, sînt dezvoltate în mod deosebit substituţiile nucleofile şi electrofile, adiţiile la dubla legătură C=C şi C=O. În acelaşi mod sînt tratate reacţiile ionului carboniu, carbanionului şi ale radicalilor.

Cartea reprezintă o lucrare importantă pentru completarea şi reîmprospătarea cunoştinţelor în problemele de bază ale chimiei organice.

Cărţi noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei chimice şi petrolifere

* * * **Handbuch der technischen Dokumentation und Bibliographie.** Manualul documentării tehnice şi bibliografice. Sechster Band, München, Verlag Dokumentation der Technik, 1965, 495 p.

Bronstein, I. N. şi Semendjajew, K. **Taschenbuch der Mathematik.** Formular matematic, Leipzig, B. C. Teubner Verlagsgesellschaft, 1963, 584 p.

Koblitz, J. **Schlagwortgebung in der Information und Dokumentation,** Leipzig. Indexuri pentru informaţii în documentare. VEB Verlag für Buch und Bibliothekswesen, 1964, 90 p.

Poletajew, I. A. **Kybernetik, Kurze Einführung in eine neue Wissenschaft,** Berlin. Cibernetica. Scurtă introducere într-o ştiinţă nouă, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1964, 383 p.

Geppert, G. **Experimentelle Methoden der Molekulspektroskopie.** Metode experimentale ale spectroscopiei moleculare. Berlin, Akademie Verlag, 1964, 173 p.

* * * **Preparativnaia organiceskaia himiia.** Chimia organică preparativă. Moskva, Izdatelstvo Himiia, 1964, 907 p.

* * * **Enseignement des mesures de sécurité par les moyens audio-visuels dans les industries chimiques.** Predarea măsurilor de tehnica securităţii prin mijloace auditive şi vizuale în industriile chimice. Genéve, Bureau International du Travail, 1962, 160 p.

Applezweig, N. **Steroid drugs.** Steroizii. New York, Mc Graw Hill Book Company, Inc. 1962, 742 p.

Götte, K. **Elektronische Bauelemente in der Automatisierung-technik.** Elemente de construcţie electronice în tehnica automatizării, VEB Verlag Technik, 1964, 72 p.

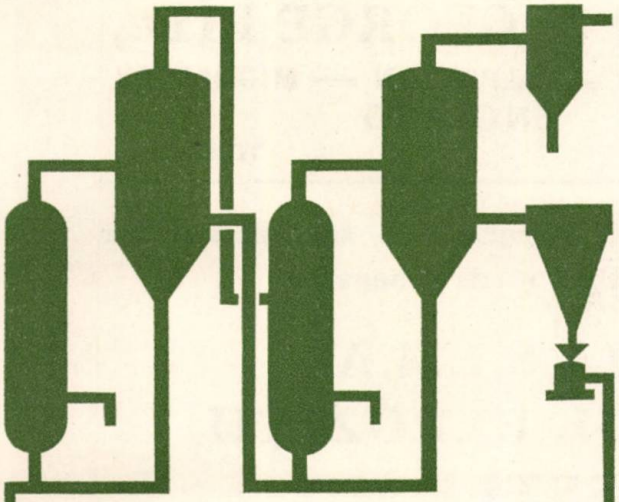
Tinius, K. **Plastificatorî. Plastifianţi.** Moskva, Izdatelstvo himiia, 1964, 915 p.

* * * **Pigmented coating processes for paper and board.** Procedee de acoperire pigmentată a hîrtiei şi cartonului. Tappi monograph series nr. 28, New York, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1965, 219 p.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petrolifere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petrolifere, Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17, Banca Naţională a Republicii Socialiste România, Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560 17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.
Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare,
Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi degazarea oţelului turnat.
Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.
41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 · West-Deutschland

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.
Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.
La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135

GRIFFIN & GEORGE LTD.,
EALING ROAD — ALPERTON — MIDDLESEX
ENGLAND
PERIVALE 3344 TELEX 21126

GRIFFIN & GEORGE LTD. prezintă o parte din sortimentul lor variat de aparatură ştiinţifică şi de laborator

LA EXPOZIŢIA S.I.M.A.
NOUL CENTRU DE EXPOZIŢII BUCUREŞTI

EXPOZIŢIA SE DESCHIDE LA 26 OCTOMBRIE

GRIFFIN & GEORGE vor expune

CENTRIFUGE, APARATURĂ OPTICĂ SPECIALIZATĂ ŞI ALTE APARATE CARE INTERESEAZĂ INSTITUTELE DE CERCETĂRI, SPITALELE, UNIVERSITĂŢILE ŞI ŞCOLILE.

ABONAŢI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI MINISTERUL PETROLULUI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIFERE — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petrolifere, Bucureşti, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Naţională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUŢII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariţie lunară)
PETROL ŞI GAZE	LEI 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	LEI 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (şase apariţii)

Gallenkamp

Regd Trade Mark

APARATE ŞI INSTRUMENTE ŞTIINŢIFICE

Siguranţă în exploatare, calitate superioară, deservire exemplară şi 50 de ani de experienţă în proiectare şi fabricaţie — iată motivele care determină tot mai multe laboratoare să ceară produsele Gallenkamp. Orice perfecţionare constructivă adusă aparatelor şi instrumentelor noastre are drept urmare că o anumită operaţie poate fi efectuată mai bine, mai precis şi adeseori în timp mai scurt. Performanţele în serviciu au demonstrat că achiziţionarea unui produs Gallenkamp reprezintă o investiţie utilă, mulţi dintre clienţii noştri folosesc şi azi cuptoare cumpărate cu mai mult de 30 ani în urmă.

Indicăm mai jos cîteva din produsele figurînd în programul nostru:

— Calorimetre adiabatice de tip exploziv
— Autoclave
— Aparate automate de distilare standard
— Centrifuge
— Aparate cromatografice
— Calorimetre
— Dulapuri uscătoare
— Aparate de analiză electrolitică
— Fotometre cu flacără
— Colectoare de fracţiuni
— Cuptoare
— Analizoare de gaze
— Cutii pentru mănuşi
— Reşouri
— Aparate de hidrogenare
— Incubatoare
— Mobilier pentru laboratoare
— Aparate pentru determinarea punctului de fuziune
— Băi de ulei
— Aparat pentru determinarea mărimii particulelor
— Aparat potenţiometric de microtitrare
— Semimicroebuliometru
— Agitatoare
— Filtre sinterizate
— Tensiometre pentru determinarea umidităţii solului
— Amestecătoare
— Aparataj universal Kjeldahl
— Uscătoare cu vid
— Viscozimetre
— Vase de sticlă gradate (volumetrice)
— Băi de apă

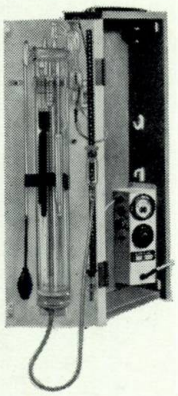
Toate aceste produse sînt oferite cu garanţie deplină, ca exemple ale cercetării ştiinţifice şi perfecţiunii în execuţie, specifice întreprinderii Gallenkamp. Cereţi de pe acum informaţii detaliate asupra aparatelor ce vă interesează.

APARAT AUTOMAT DE DISTILARE STANDARD tip ASDA

Adaptat pentru metoda — standard unitară, potrivit normelor ASTM D 86 — IP 123, grupele 1, 2, 3 şi 4 ca şi ASTM D 1078 şi DIN 51751 şi 51752

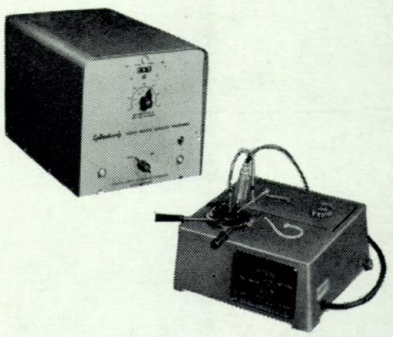
CUPTOARE TIP BS

Reglaj prin compenstat. Interiorul din oţel inoxidabil

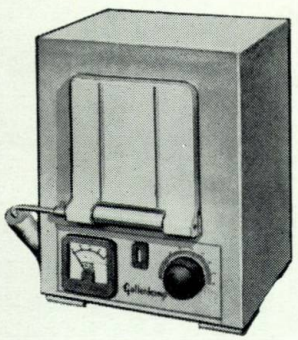


ANALIZOR DE GAZE

Pentru O_2, CO_2, CO, CH_4, H_2, C_2H_2 şi N_2O
Precizia 0,02%

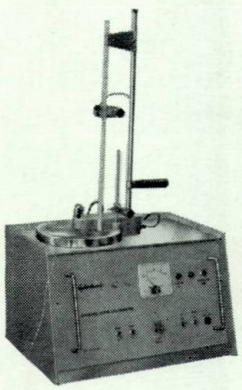


APARAT AUTOMAT PENTRU DETERMINAREA PUNCTULUI DE APRINDERE tip AUTOFLASH
Pentru puncte de aprindere pînă la 700°F (371°C)
Economie de timp — Precizie mărită



CUPTOARE — O gamă largă

Reglajul temperaturii manual, automat pornire-oprire şi automat proporţional, conform cererii



CALORIMETRU ADIABATIC DE TIP EXPLOZIV „AUTO-BOMB"

Precizia depăşeşte 0,1%. Timpul de lucru redus cu 60%

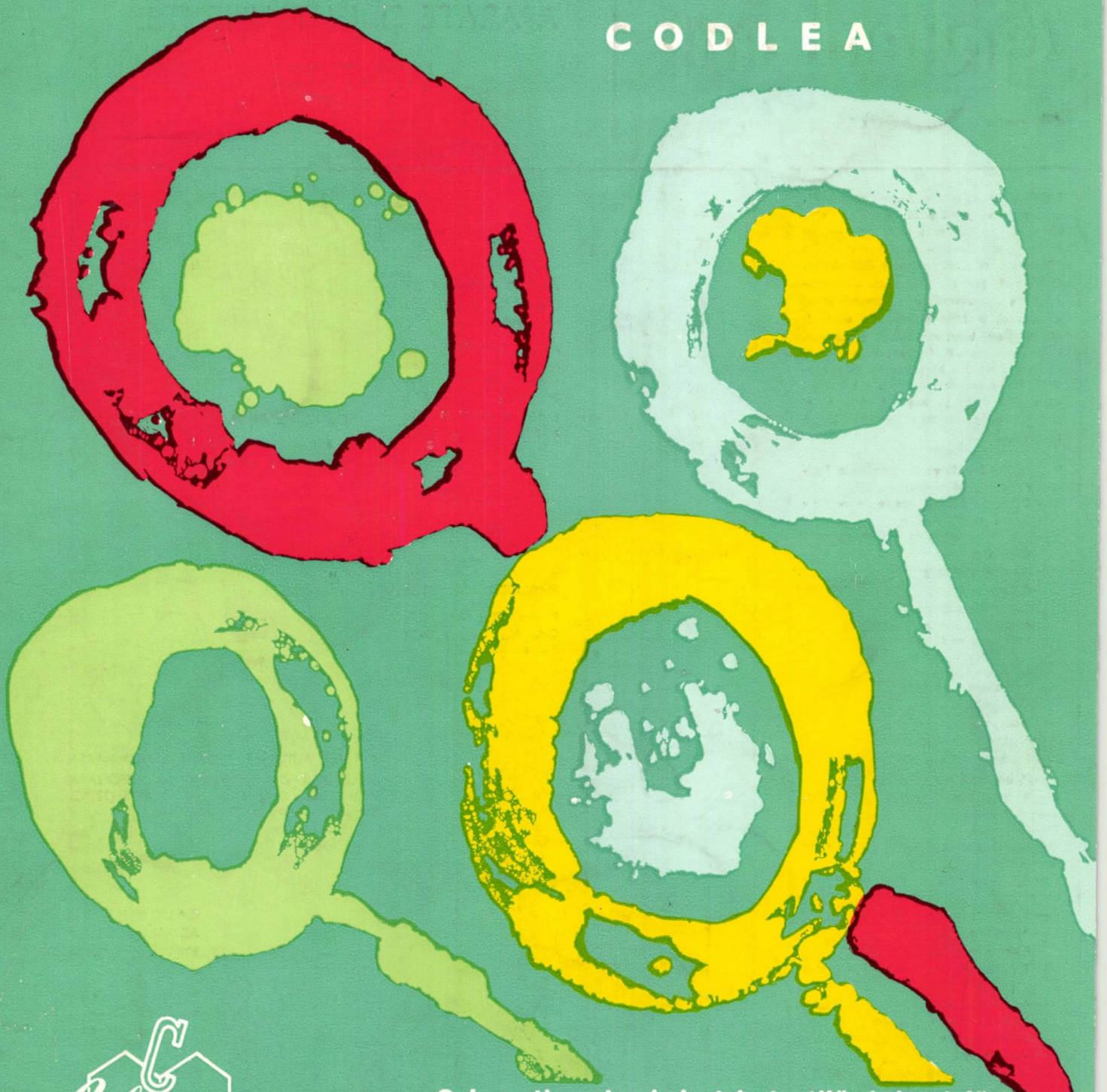
Gallenkamp

Regd Trade Mark

TECHNICO HOUSE
CRISTOPHER STREET, LONDON,
E. C. 2 ENGLAND
TELEFON: BISHOPSGATE 3211

1986 JAN 13

COLOROM
CODLEA



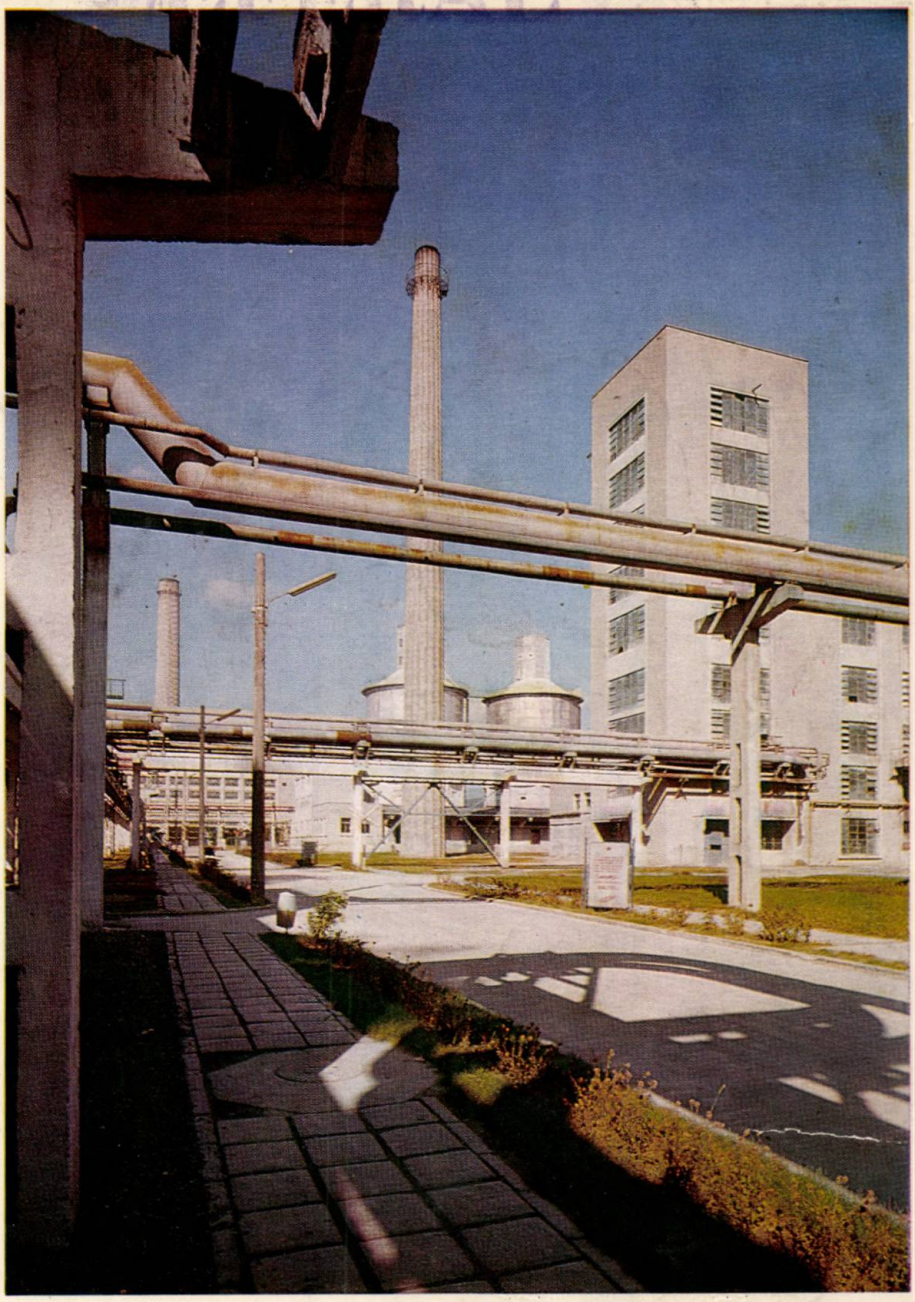
Colorom CODLEA

Coloranți pentru industria textilă și de pielărie, produse intermediare, hîrtie heliografică, produse ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLORANTI SEMILÎNĂ
COLORANȚI LACROCEL

E 1446

R



OCTOMBRIE 1965 ★ Vol. 16, p. 473–536

10

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

COLOROM
CODLEA

Coloranți pentru industria textilă și de pielărie, produse intermediare, hârtie heliografică, produse ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLORANȚI SEMILÎNĂ

COLORANȚI LACROCEL

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

I. SAMOIL și M. ALEXANDROAIA — 473–476 — Îmbunătățirea calității produselor, obiectiv principal la Uzinele de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească

A. MOSCOVICI, E. KRAKAUER, M. MAZURU și V. DAN — 477–483 — Concentrat de germaniu din gudron de cocserie

C. STOICA — 484–488 — Date privind cercetarea geologică pentru sărurile de potasiu

A. CORNEA și T. SEGĂRCEANU — 489–493 — Studiul echilibrului la extracția indiului cu acizi grași

CR. SIMIONESCU și S. DUMITRESCU — 494–498 — Separarea pe cale electroforetică a unor produși macromoleculari naturali și sintetici

A. SUCEVEANU și C. FORDEA — 499–505 — Considerații teoretice asupra fabricării acetaldehidei prin oxidarea directă a etenei

A. HANEȘ, R. BULĂCEANU și D. SĂNDULESCU — 506–509 — Aparat pentru determinarea suprafeței de adsorbție prin metoda dinamică

A. POP, R. POPESCU și P. DUMITRESCU — 510–512 — Analiza prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a produselor de dehidrogenare a dietilbenzenilor

H. W. UNTERMAN, M. CRUCEANU, C. PAL și E. CONSTANTIN — 513–514 — Prepararea lactobionatului de eritromicină

PROTECȚIA MUNCII

* * * — 515 — Prevenirea noxelor la prelucrarea PVC

SCURTE COMUNICĂRI

N. TOTIR și I. DRĂGUȘIN — 516 — Dozarea polarografică a pentaclornitrobenzenului

I. DICK și N. MURGU — 516–517 — Determinarea spectrofotometrică a Fe (III) în prezența elementelor însoțitoare mai frecvente cu acidul nalidixic

O. GRECULESCU — 517 — Metodă de dozare a sulfului nativ din minereuri

N. ZAHARIA, O. LEOVEANU, V. PILEA, F. BUCUR și I. SELMICIU — 517–519 — Influența greutății volumetrice a unor substanțe medicamentoase în tehnologia comprimării

T. SIȘMAN și G. ENACHE — 519 — Separarea și purificarea hormonilor retrohipofizari (Ocitocina și Vasopresina)

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI — 519

CRONICĂ — 520–521

DOCUMENTARE — 521–531

INFORMAȚII ECONOMICE — 532–533

CĂRȚI NOI — 534–536

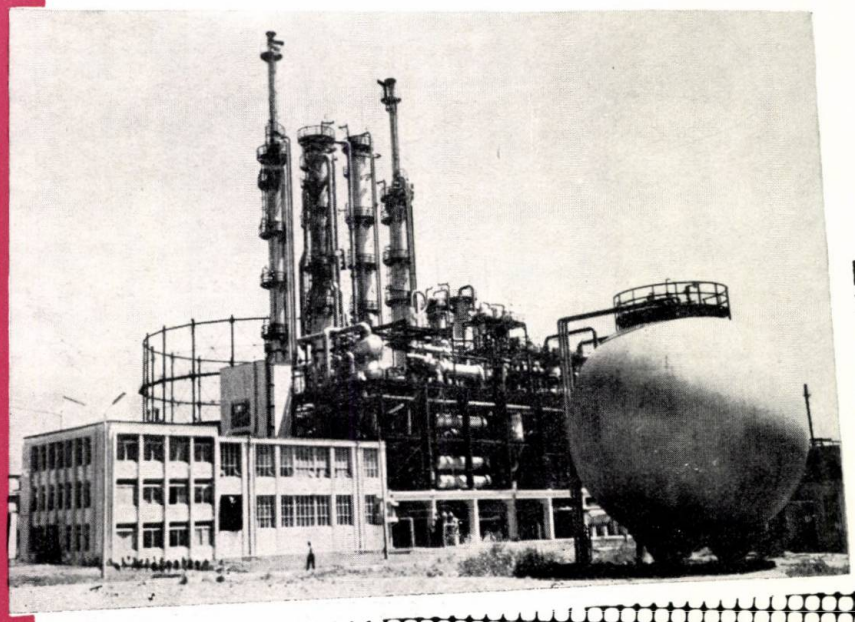
COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Uzinele sodice — Govora.

Our frontcover shows a view of the soda works — Govora.

Фото на 1-ой обложке: содовый завод в Говоре.



Pour la construction de

FABRIQUES CHIMIQUES et PETROCHIMIQUES

Grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la République Socialiste de Roumanie, assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum.

Elabore les projets nécessaires.

Assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

INDUSTRIALEXPORT

ROUMANIE

Contents

I. SAMOIL and M. ALEXANDROAIA,
Improving the quality of products — the main object of the Valea Călugărească Chemical Fertilizer Works 473

A. MOSCOVICI, E. KRAKAUER, M. MAZURU and V. DAN,
A germanium concentrate from coke tar 477

C. STOICA,
Some data concerning the geological investigations for potasium salts 484

A. CORNEA and T. SEGĂRCEANU,
Studying the equilibrium in the indium extraction with fat acids..... 489

CR. SIMIONESCU and S. DUMITRESCU,
The study of the separation by electrophoretical means of some natural and synthetic macromolecular products 494

A. SUCEVEANU and C. FORDEA,
Some theoretical considerations regarding the manufacture of acetaldehyde by the direct oxidation of etene..... 499

A. HANFS, R. BULĂCEANU and D. SĂNDULESCU,
An apparatus for determining the adsorption surface by the dynamic method 506

A. POP, R. POPESCU and P. DUMITRESCU,
The analysis of the diethylbenzene dehydrogenation products by gas-liquid distribution chromatography 510

H. W. UNTERMAN, M. CRUCEANU, C. PAL and E. CONSTANTIN,
The preparation of the erythromycine lactobionate 513

LABOUR PROTECTION

Preventing the noxious effects on processing the polyvinyl chloride..... 515

BRIEF REPORTS

N. TOTIR and I. DRĂGUȘIN,
The polarographic determination of pentachloreritrobenzene 516

I. DICK and N. MURGU,
The spectrophotometric determination of Fe (III) in the presence of the more frequently accompanying elements with nalidixic acid 516

O. GRECULESCU,
A method of determining the native sulphur in ores 517

N. ZAHARIA, O. LEOVEANU, V. PILEA, F. BUCUR and I. SELMICIU,
The influence of the volume weight of some medicamentous substances in the compression technology 517

T. ȘISMAN and G. ENACHE,
The separation and purification of the retrohypophisary hormones (Ocitocine and Vasopresine) 519

CHRONICLE 520

DOCUMENTATION 521

ECONOMIC NEWS 532

NEW BOOKS 534

I. Samoil and M. Alexandroaia: **Improving the quality of products — the main object of the Valea Călugărească Chemical Fertilizer Works.**

The technical level of the Valea Călugărească Chemical Fertilizer Works has been considerably raised during the 1948—1965 period with a corresponding improvement of product quality. Some examples are given to illustrate this fact: sodium hexametaphosphate is presently obtained at a concentration of more than 80% $(PO_3Na)_6$, rodalite had a 97—98% content of $CH_2OH-SO_2Na\cdot 2H_2O$ in 1964 as against 70% in 1952, whereas sodium flussilicate is presently produced at 98% Na_2SiF_6. Owing to the good quality of the manufactured products, this works has become an important exporter of chemicals. Some information is given concerning the methods used to improve the quality of products.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 477
D. C. 631.8.004.12

A. Moscovici, E. Krakauer, M. Mazuru and V. Dan: **A germanium concentrate from coke tar.**

The obtention of germanium from the subproducts of tar coking by washing the tar before distillation with alkaline solutions and germanium precipitation from solutions with tannin in acid medium is discussed.
A tannin concentrate containing about 0.67% germanium is obtained which is further processed for obtaining the high-purity metallic germanium required for semiconductor production.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 477
D. C. 661.69.061.4:546.289.05:668.731.3.004.8

C. Stoica: **Some data concerning the geological investigations for potassium salts.**

The paper contains some geological data concerning the potassium salt ores discovered in the Miocene of the pre-Carpathian Depression between the Trotuș and Moldova Valleys. A new scheme is given of the Miocenic stratigraphic succession in the pre-Carpathian Depression as compared to the stratigraphic succession of the sub-Carpathian Miocene. The folded Miocene and the flysch are interpreted as overlapping the platform border, the peri-Carpathian fault thus representing the overthrust plan between the western folded unit (flysch + Miocene) and the eastern nonfolded unit (platform). A folding symmetry thus occurs in overlapping sheets between the flysch and the Miocene zone, considering that both are detached and removed from their depositing place and pushed over the front unit.
The establishment of the stratygraphic of succesion and the interpretation Miocene tectonics in the pre-Carpathian Depression are of outstanding orientative importance to the investigation works for oil, salt and potassium salts.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 484
D C. 551.782:553.63

A. Cornea and T. Segărceanu: **Studying the equilibrium in the indium extraction with fat acids,**

The indium distribution equilibrium between an aqueous sulphuric acid phase and an organic phase of $C_{12}-C_{16}$ fat acids in refined kerosene has been studied. Following the distribution variation as related to the phase contact time and the final *p*H of the aqueous solution for different indium and extraction agent concentrations, the authors suggested an indium extraction mechanism by an ionic exchange reaction which involves the association of indium species in both the aqueous phase and the organic complex.

Rev. Chim, **16**, 10, p. 489
D. C. 546.682:542.61

A. Suceveanu and C. Fordea: **Some theoretical considerations regarding the manufacture of acetaldehyde by the direct oxidation of etene.**

The article briefly reviews the industrial technological variants of acetaldehyde manufacture by direct oxidation of etene in the presence of palladium salts and some theoretical considerations on the fundamental stages of the process are included. Particular attention is paid to the transition stages concerning the formation and hydrolisis of the π complex, $PdCl_2$-etene as well as to the reaction mecahnism involved. The most representative catalytic systems utilizable in this process are also reviewed.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 499
D. C. 661.727.2.094.37:541.128.13

A. Pop, R. Popescu and P. Dumitrescu: **The analysis of the diethylbenzene dehydrogenation products by gas-liquid distribution chromatography.**

The researches carried out for the qualitative identification of the mixture components resulting from the catalytic dehydrogenation of a close diethylbenzene fraction are presented. The separation of products by preparatory chromatography into individual components or binary mixtures has been adopted as a working method. The separated components have been identified by chemical spectral or chromatographic methods. The quantitative analysis method of the mixture by CGL has also been worked out. Some information is given concerning the apparatus and working conditions as well as the elution diagrams and the experimental results are given in tabular forms.
The analytical method worked out is sufficiently rapid and accurate since an analysis requires about $1^1/_2$ hours and the precision on individual compounds is $\pm 2\%$.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 510
D. C. 547.536.22:547.538.429.04:545.844

H. W. Unterman, M. Cruceanu, C. Pal and E. Constantin: **The preparation of the erythromycine lactobionate.**

The description is given of an original method of obtaining the erythromycine lactobionate where the salt formation reaction occurs in aqueous medium exclusively. The lactobionate in powder form is obtained by replacing the liophilization operation used as yet with atomization which is easier and less time consuming.
The product obtained is comparable in respect of biological activity, physical, chemical and pharmacodynamic characteristics with the similar foreign product.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 513
D. C. 615.779.935

Содержание

И. САМОИЛ и М. АЛЕКСАНДРОАЯ,
Улучшение качества продуктов — основная задача завода химических удобрений Валя Кэлугэряска 473

А. МОСКОВИЧ, Е. КРАКАУЕР, М. МАЗУРУ и В. ДАН,
Германиевый концентрат из коксовой смолы 477

К. СТОЙКА,
Данные о геологических изысканиях по обнаружению калиевых солей 484

А. КОРНЯ и Т. СЕГАРЧАНУ,
Изучение равновесия при извлечении индия жирными кислотами 489

К. СИМИОНЕСКУ и С. ДУМИТРЕСКУ,
Изучение разделеия электрофоретических путем ряда природных и синтетических высокомолекулярных продуктов 494

А. СУЧЕВЯНУ и К. ФОРДЯ,
Теоретические соображения о производстве уксусного альдегида прямым окислснием мочевины .. 499

А. ХАНЕШ Р. БУЛАЧАНУ, и Д. СЭНДУЛЕСКУ,
Аппарат для определения адсорбционной поверхности динамическим методом 506

А. ПОП. Р, ПОПЕСКУ и П. ДУМИТРЕСКУ,
Газожидкостный распределительный хроматографический анализ продуктов дегидрогенизации диэтилбензолов 510

Х. В. УНТЕРМАН, М. КРУЧАНУ, К. ПАЛ и Е. КОНСТАНТИН,
Приготовление лактобионата эритромицина 513

ОХРАНА ТРУДА

Предупреждение вредностей при переработке полихлорвинила 515

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. ТОТИР и И. ДРЭГУШИН,
Полярографическое определение пентахлорнитробензола 516

И. ДИК и Н. МУРГУ,
Спектрофотометрическое определение Fe (III) в присутствии более часто встречающихся сопутствующих элементов налидиксиновой кислотой 516

О. ГРЕКУЛЕСКУ,
Метод определения самородной серы в руде 517

Н. ЗАХАРИЯ, О. ЛЕОВЯНУ, В. ПИЛЯ, Ф. БУКУР и И. СЕЛМИЧИУ,
Влияние объемного веса ряда лекарственных средств на технологию таблетирования 517

Т. ШИШМАН и Г. ЕНАКЕ,
Разделение и очистка гормонов задней доли гипофиза (Оцитоцин) и Васопресин) 519

ХРОНИКА 520
ДОКУМЕНТАЦИЯ 521
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 532
НОВЫЕ КИНГИ 534

И. Самоил и М. Александроая: **Улучшение качества продуктов — основная задача завода химических удобрений Валя Кэлугэряска.**

За период 1948—1965 гг. отмечается значительное развитие технического уровня завода химических удобрений Валя Кэлугэряска, что отражается на качественном улучшении выпускаемых продуктов. При этом приводится ряд примеров: гексаметафосфат натрия, выпускаемый в настоящее время с концентрацией свыше 80% $(PO_3Na)_6$, родалит, который с 70% в 1952 г. достиг 97—98% содержания $CH_1OH-SO_1Na\cdot 2H_2O$ в 1964 г. и фторосиликат натрия, выпускаемый ныне с содержанием свыше 98% Na_2SiF_6.
В связи с удовлетворительным качеством выпускаемых продуктов этот завод экспортирует заграницу большие количества химических продуктов. При этом приводятся подробности о методах применяемых для улучшения качества.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 473
Д.К. 631.8.004.12

А. Московичь, Е. Кракауер, М. Мазуру и В. Дан: **Германиевый концентрат из коксовой смолы.**

Обсуждается вопрос извлечения германия из промежуточных продуктов коксификации угля (смолы) способом промывки смолы перед дистилляцией щелочными растворами и осаждением германия из растворов в кислой среде.
Получается танниновый концентрат, содержащий около 0,67% германия, обрабатываемый в последующем для получения металлического высокочистого германия, необходимого для производства полупроводников.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 477
Д.К. 661.69.061.4:546.289.05:668.731.3.007.8

К. Стойка: **Данные о геологических изысканиях по обнаружению калиевых солей.**

В статье приводятся геологические данные относительно месторождений калиевых солей обнаруженных в миоцене Предкарпатской низменности, между долиной Тротуша и долиной Молдовы.
Описывается новая схема стратиграфической свиты миоцена Предкарпатской низменности в сопоставлении с стратиграфической свитой миоцена в Прикарпатской Украине и дается интерпретация складчатого миоцена вместе с флишем, перекрывающим край платформы, благодаря чему прикарпатский сброс представляет собой план надвига между западной складчатой единицей (флиш + миоцен) и нескладчатой восточной единицей (платформа). Таким образом отмечается симметрия складчатости в надвиговых покровах между зонами флиша и миоцена. Автор считает, что обе зоны отделились и сдвинулись с их места залегания и надвинулись на переднюю единицу.
Уточнение стратиграфической свиты и интерпретация тектоники миоцена в Предкарпатской низменности играют значительную роль для направления исследовательских работ по нефти, каменной соли и калиевых солей.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 484
Д.К. 551.782:553.63

А. Корня и Т. Сегарчану: **Изучение равновесия при извлечении индия жирными кислотами.**

Изучено равновесие распределения индия между водной фазой серной кислоты и органической фазы жирных кислот C_{12}—C_{15} в очищенном керосине. В результате изучения изменения распределения в зависимости от продолжительности контакта фаз и конечного значения pH водного раствора для различных концентраций индия и экстракционного агента, предлагается механизм извлечения индия ионнообменной реакцией, обусловливающей сочетание разновидностей индия, как в жидкой фазе, так и в органическом комплексе.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 489
Д.К. 546.682:542.61

А. Сучевяну и К. Фордя: **Теоретические соображения о производстве уксусного альдегида прямым окислением мочевины.**

В статье дается краткое изложение промышленных технологических вариантов производства уксусного альдегида прямым окислением этена в присутствии палладиевых солей. В этой связи приводятся теоретические соображения относительно основных этапов процесса. Главным образом обсуждаются переходные фазы образования и гидролиза комплекса π, $PdCl_2$-этена, а также соответствующий механизм реакции. В заключение дается обзор наиболее представительных каталитических систем, применяемых в данном процессе.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 499
Д.К. 661.727.2.094.37:541.128.13

Х. В. Унтерман, М. Кручану, К. Пал и Е. Константин: **Приготовление лактобионата эритромицина.**

Описывается оригинальный способ получения лактобионата эритромицина, в котором реакция образования соли протекает исключительно в водной среде. Для получения лактобионата в виде порошка, применявшаяся до настоящего времени операция лиофилизации заменяется атомизацией — более простой и менее продолжительной.
Получаемый продукт можно сопоставить в отношении биологической активности, физико-химических и фармако-динамических характеристик с зарубежными аналогичными продуктами.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 510
Д.К. 547.536.22:547.538.422.04:545.844

А. Поп, Р. Попеску и П. Думитреску: **Газожидкостный распределительный хроматографический анализ продуктов дегидрогенизации диэтилбензолов.**

Освещаются изыскания, предпринятые в целях качественного определения компонентов смесей, получаемых в результате каталитической дегидрогенизации узкой фракции диэтилбензолов. В качестве рабочего метода применяется разделение продуктов подготовительной хроматографией в отдельные компоненты или бинарные смеси. Отдельные компоненты были определены химическими, спектральными или хроматографическими методами. Вместе с тем, разработан количественный метод анализа смеси газожидкостной хроматографии.
В статье приводятся данные относительно аппаратуры и условий работы а также показаны диаграммы элюции и таблицы экспериментальных результатов.
Разработанный аналитический метод является вполне оперативным и точным. Анализ проводится в течение приблизительно 1,5 часа, с точностью $\pm$ 2%, применительно к отдельным соединениям.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 513
Д.К. 615.779.935

Inhalt

I. SAMOIL und M. ALEXANDROAIA,
Die Qualitätsverbesserung der Produkte — ein wichtiges Objektiv der Werke für chemische Düngemittel in Valea Călugărească 473

A. MOSCOVICI, E. KRAKAUER, M. MAZURU und V. DAN,
Germaniumkonzentrat aus Kokereiteer 477

C. STOICA,
Angaben über die geologischen Forschungen auf Kaliumsalze..... 484

A. CORNEA und T. SEGĂRCEANU,
Das Studium des Gleichgewichtes bei der Extraktion von Indium mit Fettsäuren 489

CR. SIMIONESCU und S. DUMITRESCU
Das Studium der elektrophoretischen Trennung von einigen natürlichen und synthetischen makromolekularen Produkten 494

A. SUCEVEANU und C. FORDEA,
Theoretische Betrachtungen über die Acetaldehyd-Fabrikation durch direkte Oxydation von Harnstoff 499

A. HANEŞ, R. BULĂCEANU und D. SĂNDULESCU,
Apparat zur Bestimmung der Adsorbtionsoberfläche durch die dynamische Methode 506

A. POP, R. POPESCU und P. DUMITRESCU.
Die Bestimmung der Dehydrierungsprodukte der Diäthylbenzole durch gas-flüssig Verteilungschromatographie 510

H. W. UNTERMAN, M. CRUCEANU, C. PAL und E. CONSTANTIN,
Die Herstellung von Erytromycin-Lactobionat 513

ARBEITSSCHUTZ

Die Vorbeugung von Schädigungen bei der Verarbeitung des Polyvinylchlorids 515

N. TOTIR und I. DRĂGUŞIN,
Die polarographische Bestimmung des Pentachlornitrobenzols 516

I. DICK und N. MURGU,
Die spektrophotometrische Bestimmung von Fe (III) in Gegenwart der öfters vorkommenden Begleitelemente in der Nalidixinsäure 516

O. GRECULESCU,
Eine Bestimmungsmethode für natürlichen Schwefel in Erzen..... 517

N. ZAHARIA, O. LEOVEANU, V. PILEA, F. BUCUR und I. SELMICIU,
Der Einfluss des Volumengewichts einiger Arzneimittel auf die Pressungstechnik 517

T. ŞIŞMAN und G. ENACHE,
Die Trennung und Reinigung der retrohypophysären Hormone (Oxytocin und Vasopresin) 519

CHRONIK 520
DOKUMENTIERUNG 521
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 532
NEUE BÜCHER 534

I. Samoil und M. Alexandroaia: **Die Qualitätsverbesserung der Produkte — ein wichtiges Objektiv der Werke für chemische Düngemittel in Valea Călugărească.**

Im Zeitabschnitt 1948—1965 entwickelte sich das Werk für chemische Düngemittel in Valea Călugărească sehr stark in der Richtung des technischen Niveaus, was sich in der Qualitätsverbesserung der Erzeugnisse wiederspiegelt. So sind z. B. Natriumhexametaphosphat, welches zurzeit in einer Konzentration von über 80% $(PO_3Na)_6$ erzeugt wird, Rodalit, welches von einem Gehalt von 70% $CH_2OH-SO_2Na \cdot 2H_2O$ im Jahre 1952 auf 97—98% wuchs und Natriumfluosilikat, welches heutzutage mit einem Gehalt von über 98% Na_2SiF_6 hergestellt wird.
Auf Grund der guten Qualität der Produkte ist das Werk ein bedeutender Exporteur von chemischen Produkten geworden.Es werden Einzelheiten über die Methoden zur Qualitätsverbesserung angegeben.

Rev. Chim. **16**, 10, S. 473
D. K. 631.8.004.12

A. Moscovici, E. Krakauer, M. Mazuru und V. Dan: **Germaniumkonzentrat aus Kokereiteer.**

Es wird das Problem der Verwertung des Germaniums aus den Nebenprodukten der Kohlenverkokung (Teer) durch Auswaschung des Teers vor der Destillation mit alkalischen Lösungen und Fällung des Germaniums aus Tanninlösungen in saurem Medium, behandelt.
Es wird ein Tannin-Konzentrat mk einem Germanium-Gehalt von zirita 0,67% erhalten, welcher weiter verarbeitet wird auf Germanium-Metal hoher Reinheit für Halbleiterzwecke.

Rev. Chim. **16**, 10, S. 477
D.K. 661.69.061.4:546.289.05 :668.731.3.004.8

C. Stoica: **Angaben über die geologischen Forschungen auf Kaliumsalze.**

Die Arbeit umfasst geologische Angaben über die Kaliumsalz-Lagerstätten, welche im Miozän der vorkapathischen Niederung zwischen Valea Trotuşului und Valea Moldovei aufgefunden wurden.
Es wird ein neues Schema der miozänen stratigraphischen Reihenfolge in der vorkarpathischen Niederung im Vergleich zur stratigraphischen Reihenfolge des Miozäns in der Vorkarpathen-Ukraina dargelegt. Die Feststellung der stratigraphischen Reihenfolge und die Interpretierung der Miozän-Tektonik in der vorkarpathischen Niederung sind besonders wichtig für die Durchführung der Forschungsarbeiten für Erdöl, Steinsalz und Kaliumsalze.

Rev. Chim. **16**, 10, S. 484
D. K. 551.782:553.63

A. Cornea und T. Segărceanu: **Das Studium des Gleichgewichtes bei der Extraktion von Indium mit Fettsäuren.**

Es wurde das Verteilungs-Gleichgewicht von Indium zwischen einer wässrigen Schwefelsäurephase und einer organschen, $C_{12}-C_{16}$ Fettsaüren in raffiniertem Petroleum enthaltenden Phase, untersucht. Die Verfasser verfolgten die Veränderung der Verteilung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen den Phasen und dem End-*p*H der wässrigen Lösung für verschiedene Konzentrationen des Indiums und des Extraktionsmittels. Es wurde ein Ionenaustausch-Mechanismus für die Extraktion von Indium vorgeschlagen, welcher eine Assoziation des Indiums sowohl in dem wässrigen als auch im organischen Komplex voraussetzt.

Rev. Chim. **16**, 10, S. 489
D. K. 546.682 :542.61

A. Suceveanu und C. Fordea: **Theoretische Betrachtungen über die Acetaldehyd-Fabrikation durch direckte Oxydation von Harnstoff.**

Es werden kurz die verschiedenen grosstechnischen Verfahren der Acetaldehyd-Fabrikation durch direkte Oxydation des Äthylens in Gegenwart von Palladiumsalzen und theoretische Betrachtungen über die wichtigsten Phasen des Prozesses dargelegt. Besonders werden die Übergangsphasen der Bildung und Hydrolyse des π-Komplexes $PdCl_2$-Äthylen untersucht und deren Reaktionsmechanismus besprochen. Die Verfasser geben eine Übersicht der passenden katalytischen Systeme für dieses Verfahren.

Rev. Chim. **16**, 10, S. 499
D. K. 661.727.2.094.37 :541.128.13

H. W. Unterman, M. Cruceanu, C. Pal und E. Constantin: **Die Herstellung von Erytromycin-Lactobionat.**

Es wird ein originelles Verfahren zur Herstellung von Erytromycin-Lactobionat beschrieben, in welchem die Bildung des Salzes ausschliesslich in wässrigem Medium erfolgt. Zwecks Herstellung des Lactobionats in Pulverform, wird die bis heute verwendete Liophylisierung durch das Zerstäubungsverfahren, das einfacher und weniger zeitraubend ist, ersetzt.
Das erhaltene Produkt ist was die biologische Wirksamkeit, die physikalisch-chemischen Charakteristiken und pharmakodynamischen Eigenschaften betrifft, dem fremden Präparat ähnlich.

Rev. Chim. **16**, 10, S. 510
D. K. 547.536.22 :547-538.422.04 :545.844

A. Pop, R. Popescu und P. Dumitrescu: **Die Bestimmung der Dehydrierungsprodukte der Diäthylbenzole durch gas-flüssig Verteilungschromatographie.**

Es werden die Forschungsarbeiten zum qualitativen Nachweis der Komponenten des Reaktionsgemisches, welches bei der katalytischen Dehydrierung einer engen Diäthylbenzol-Fraktion anfällt, dargelegt. Die Produkte wurden mittels präparativer Chromatographie in einzelne Komponenten oder binären Gemischen getrennt. Die erhaltenen Komponenten wurden mittels chemischen, spektralen oder chromatographischen Methoden identifiziert. Es wurde auch eine quantitative Bestimmungsmethode des Gemisches durch gas-flüssig Chromatographie ausgearbeitet.
Im Artikel sind Angaben über Apparatur, Arbeitsbedingungen, sowie Elutionsdiagramme und Versuchsergebnisse in tabellarer Form angeführt.
Die Bestimmungsmethode ist operativ und genau. Eine Bestimmung dauert $1^1/_2$ Stunden mit einer Genauigkeit für die verschiedenen Komponenten von ± 2%.

Rev. Chim. **16**, 10, S. 513
D. K. 615.779.935

Sommaire

I. SAMOIL et M. ALEXANDROAIA,
L'amélioration de la qualité des produits, objectif principal des Usines d'engrais chimiques de Valea Călugărească.. 473

A. MOSCOVICI, E. KRAKAUER, M. MAZURU et V. DAN,
Concentré de germanium à partir du goudron de cokerie..... 477

C. STOICA,
Données relatives à la recherche géologique pour les sels de potassium..... 484

A. CORNEA et T. SEGARCEANU,
Etude de l'équilibre dans l'extraction de l'indium à l'aide des acides gras.... 480

CR. SIMIONESCO et S. DUMITRESCO,
Etude de la séparation par électrophorèse de certains composés macromoléculaires naturels et synthétiques..... 494

A. SUCEVEANU et C. FORDEA,
Considérations théoriques sur la fabrication de l'acétaldehyde par oxydation directe de l'éthène..... 499

A. HANES, R. BULACEANU et D. SANDULESCO,
Appareil pour déterminer la surface d'absorption par la méthode dynamique 506

A. POP, R. POPESCO et P. DUMITRESCO,
Analyse par chromatographie de partage gaz-liquide des produits de déshydrogenation des diéthylbenzènes 510

H. W. UNTERMAN, M. CRUCEANU, C. PAL et E. CONSTANTIN,
Préparation du lactobionate d'érythromycine 513

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

Prévention contre les produits nocifs lors de la mise en oeuvre du chlorure de polyvinyle 515

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. TOTIR et I. DRAGUSTIN,
Dosage polarographique du pentachloronitrobenzène 516

I. DICK et N. MURGU,
Dosage spectrophotométrique du Fer (III) à l'aide de l'acide nalidixique, en présence des éléments l'accompagnant le plus souvent 516

O. GRECULESCO,
Méthode de dosage du soufre natif des minerais 517

N. ZAHARIA, O. LEOVEANU, V. PILEA, F. BUCUR et I. SELMICIU,
Influence du poids volumétrique de certaines substances médicamenteuses dans la technologie des comprimés..... 517

T. SISMAN et G. ENACHE,
Séparation et purification des hormones rétrohypophysaires (Ocytocine et Vasopressine) 519

CHRONIQUE 520

DOCUMENTATION 521

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 532

LIVRES NOUVEAUX 534

I. Samoil et M. Alexandroaia: **L'amélioration de la qualité des produits, objectif principal des Usines d'engrais chimiques de Valea Călugăreasca.**

Dans la période de 1948—1965, L'UEC de Valea Călugăreasca a aussi beaucoup développé son niveau technique, ce qui se reflète, entre autres, par l'amélioration de la qualité des produits fabriqués. On cite quelques exemples: l'hexaméthaphosphate de sodium qui s'obtient à l'heure actuelle à une concentration de plus de 80% $(PO_3Na)_6$, la rodalite qui de 70% en 1952 a atteint une teneur de 97—98% $CH_2OH-SO_2Na\cdot 2H_2O$ en 1964 et le fluorosilicate de sodium qui se produit actuellement avec une teneur de plus de 98% Na_2SiF_6.
Grâce à la bonne qualité de ses produits, cette usine est devenue une importante exportatrice de produits chimiques. On donne quelques détails sur les méthodes appliquées pour améliorer la qualité.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 473
C. D. 631.8,004.12

A. Moscovici, E. Krakauer, M. Mazuru et V. Dan: **Concentré de germanium à partir du goudron de cokerie.**

On traite du problème de la valorisation du germanium à partir des sous-produits de la cokéfaction du charbon (goudron) par le procédé du lavage du goudron, avant distillation, avec des solutions alcalines et précipitation du germanium des solutions à l'aide de tanin, en milieu acide. On obtient un concentré de tanin ayant une teneur d'environ 0,67% en germanium qui est traité plus loin en vue de l'obtention de germanium métallique de haute pureté, nécessaire à la fabrication des semi-conducteurs.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 477
C.D. 661.69.061.4.546.289.05:668.731.3.004.8

C. Stoica: **Données relatives à la recherche géologique pour les sels de potassium.**

Le présent travail contient des données géologiques sur les gisements de sels de potassium découverts dans le miocène de la dépression pré-carpathique entre la vallée du Trotus et celle de la Moldavie. On présente un nouveau schéma de la succession stratigraphique miocène de la dépression pré-carpathique, en comparaison avec la succession stratigraphique du miocène dans l'Ucraine Souscarpathique et l'on interprète le miocène plissé avec le flisch chevauchant sur le bord de la plate-forme, la faille pré-carpathique représentant ainsi le plan de charriage entre l'unité plissée de l'ouest (flisch + miocène) et l'unité de l'est non plissée. Il apparait ainsi une symétrie de plissement, en nappes de chevauchement entre la zone du flisch et la zone miocène, en considérant que toutes deux sont detachées et déplacées de leur lieu de dépôt et poussées sur l'unité actuelle.
La détermination de la succession stratigraphique et l'interprétation de la tectonique du miocène de la dépression pré-carpathique ont une importance capitale pour l'orientation des travaux de recherche sur le pétrole, le sel et les sels de potassium.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 484
C. D. 551.782:553.33

A. Cornea et T. Segarceanu: **Etude de l'équilibre dans l'extraction de l'indium à l'aide des acides gras.**

On étudie l'équilibre de distribution de l'indium entre une phase aqueuse d'acide sulfurique et une phase organique d'acides gras en $C_{12}-C_{16}$, dans le pétrole lampant raffiné. En étudiant la variation de la distribution en fonction du temps de contact des phases et du *p*H final de la solution aqueuse, pour différentes concentrations d'indium et d'agent d'extraction, on a proposé un mécanisme de l'extraction de l'indium par une réaction d'échange ionique qui implique l'association des sortes d'indium aussi bien en phase aqueuse que dans le complexe organique.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 489
C. D. 546.682:542.61

A. Suceveanu et C. Fordea: **Considérations théoriques sur la fabrication de l'acétaldehyde par oxydation directe de l'éthène.**

Le présent travail comprend un exposé sommaire des variantes technologiques industrielles de fabrication de l'acétaldehyde par oxydation directe de l'éthène, en présence des sels de paladium et, en outre, des considérations théoriques sur les étapes fondamentales du processus. On y discute, en particulier, les phases de transition relatives à la formation et l'hydrolyse du complexe π $PdCl_2$-éthène, ainsi que le mécanisme de réaction impliqué. On passe, de plus, rapidement en revue les systèmes catalytiques les plus représentatifs, utilisables dans ce processus.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 499
C. D. 661.727.2.094.37:541.128.13

H. W. Unterman, M. Cruceanu, C. Pal et E. Constantin: **Préparation du lactobionate d'érythromycine.**

On décrit un procédé original d'obtention du lactobionate d'érythromycine dans lequel la réaction de formation du sel se déroule exclusivement en milieu aqueux. Pour l'obtention du lactobionate en poudre, on remplace l'opération de lyophilisation, utilisée jusqu'à présent, par l'atomisation qui est plus simple et demande peu de temps.
Le produit obtenu est comparable au produit étranger similaire en ce qui concerne son activité biologique, ses caractéristiques physico-chimiques et pharmacodynamiques.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 510
C. D. 547 536.22:547.538.422.04:545.844

A. Pop, R. Popesco et P. Dumitresco: **Analyse par chromatographie de partage gaz-liquide des produits de déshydrogenation des diéthylbenzènes.**

On présente les recherches entreprises pour déceler qualitativement les composants des mélanges qu résultent de la déshydrogenation catalytique d'une fraction étroite de diéthylbenzènes. Comme méthode de travail, on a adopté la séparation des produits par chromatographie préparative, en composants individuels ou mélanges binaires. Les composants séparés ont été identifiés par des méthodes chimiques, spectrales ou chromatographiques. On a, de même, elaboré une méthode d'analyse quantitative du mélange par CGL.
L'article comprend aussi des données sur l'appareillage et les conditions de travail ainsi que les diagrammes d'élution et des tableaux avec les résultats expérimentaux.
La méthode d'analyse réalisée est suffisamment rapide et précise. Une analyse s'effectue en une heure et demi environ avec une précision sur les composants individuels de $\pm$ 2%.

Rev. Chim. **16**, 10, p. 513
C. D. 615.779.935

I. Samoil și Maria Alexandroaia

ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII PRODUSELOR, OBIECTIV PRINCIPAL LA UZINELE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—VALEA CĂLUGĂREASCĂ

Leforditva
11783/66

Înființată în 1901, fiind una dintre cele mai vechi întreprinderi chimice din țara noastră, Uzina de îngrășăminte chimice din Valea Călugărească a cunoscut o dezvoltare continuă din 1948 pînă în prezent atît în ceea ce privește capacitatea de producție cît și numărul de sortimente.

În 1948 uzina producea un număr de 12 sortimente în instalații vechi, uzate, depășite din punct de vedere tehnic.

După 1948 toate secțiile au fost reconstruite și modernizate. Volumul producției și numărul de sortimente a crescut continuu. Astfel, valoarea producției globale realizate în 1964 a fost de 26 de ori mai mare decît în 1948, iar numărul de sortimente a crescut la 22.

În tabela 1 se redă o situație comparativă pentru cîteva produse mai importante.

Creșterea nivelului tehnic al uzinei se reflectă și în îmbunătățirea calității produselor, problemă care a constituit una dintre preocupările cele mai importante ale colectivului tehnic. Rezultate bune s-au obținut la majoritatea produselor fabricii, ceea ce se evidențiază și prin faptul că, în timp ce în 1948 nu se exporta nici unul dintre sortimentele produse, în 1964 s-au exportat următoarele produse: tripolifosfat de sodiu, fluorosilicat de sodiu, hexametafosfat de sodiu, rodalit, iar în 1965 s-au mai adăugat noi sortimente, numărul sortimentelor pentru export fiind în continuă creștere.

Calitatea produselor exportate este bine apreciată, neînregistrîndu-se pînă în prezent nici o reclamație; în continuare se dau cîteva exemple de produse a căror calitate a fost îmbunătățită în mod substanțial.

Hexametafosfatul de sodiu $(NaPO_3)_6$

Se folosește pentru reducerea viscozității noroaielor la forarea sondelor de petrol, la fabricarea tananților sintetici, la dedurizarea apelor de alimentare a cazanelor de abur și în industria alimentară, pentru fabricarea brînzeturilor topite.

A fost fabricat pentru prima oară în 1946 într-o instalație experimentală. În 1949—1950 a fost construită instalația industrială pentru o capacitate de 500 t/an, capacitate care a crescut astfel că în 1964 pe aceeași instalație s-au produs circa 1 500 t.

Procesul tehnologic constă din obținerea acidului fosforic prin procedeul umed din apatită și acid sulfuric, purificarea acidului fosforic, neutralizarea acidului fosforic cu carbonat de sodiu la fosfat monosodic, filtrarea, concentrarea și apoi pirogenarea fosfatului monosodic, laminarea și ambalarea hexametafosfatului de sodiu.

Reacțiile sînt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

$$2H_3PO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaH_2PO_4 + H_2CO_3$$

$$6NaH_2FO_4 \rightarrow (NaPO_3)_6 + 6H_2O$$

În figura 1 se dă schema procesului tehnologic.

În funcție de materiile prime folosite, de gradul de purificare a acidului fosforic, de condițiile de neutralizare, filtrare, concentrare și pirogenare, precum și de materialele din care sînt confecționate utilajele, produsul obținut poate conține diferite impurități, ca sulfați de calciu, aluminiu, magneziu sau alți fosfați decît hexametafosfatul (pirofosfați).

Calitatea produsului realizat în primii ani era slabă, deoarece conținea numai 28% hexametafosfat

Tabela 1

SITUAȚIA COMPARATIVĂ A CAPACITĂȚILOR DE PRODUCȚIE

Nr. crt.	Sortimentul	1948, t/an	1964, t/an
1	Acid sulfuric	10 000	35 000
2	Superfosfat simplu	7 000	120 000
3	Superfosfat granulat	—	80 000
4	Tripolifosfat de sodiu	—	10 000
5	Sulfat de sodiu	—	32 000

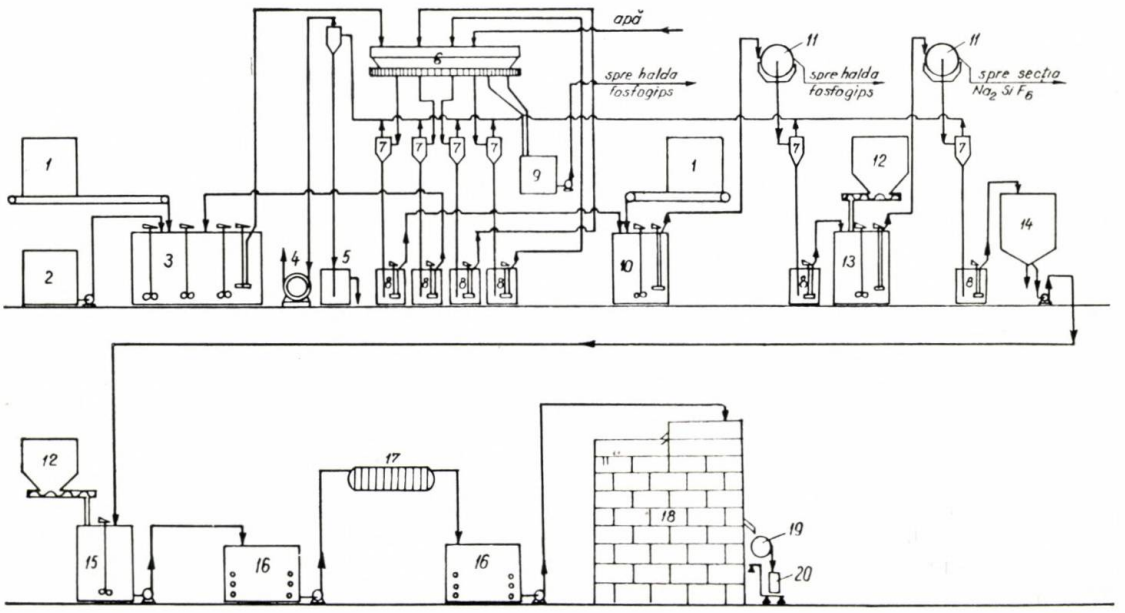


Fig. 1. Schema tehnologică pentru fabricarea hexametafosfatului de sodiu:
1 — buncăr de apatită; *2* — rezervor H_2SO_4; *3* — reactor; *4* — pompă de vid; *5* — coloană barometrică; *6* — filtru carusel; *7* — separator sub vid; *8* — vas-tampon; *9* — delaior; *10* — reactor de desulfatare; *11* — filtru rotativ; *12* — buncăr sodă; *13* — reactor de defluorurare; *14* — rezervor de H_3PO_4; *15* — reactor de neutralizare; *16* — evaporator; *17* — filtru presă; *18* — cuptor de calcinare; *19* — tambur de răcire; *20* — ambalare.

de sodiu, restul fiind format în special din pirofosfați și din diferite impurități.

Îmbunătățirea calității produsului a constituit o preocupare permanentă a personalului secției de fabricație. În colaborare cu ICECHIM, în 1953—1954 s-au cercetat și stabilit condițiile de control și de purificare care au dus la obținerea unui produs cu 40—50% hexametafosfat.

Tabela 2

CONȚINUTUL DE HEXAMETAFOSFAT

	Calitatea		
	Superioară	I	II
N. I. 1953	—	28	—
STAS 4672—55	—	45	38
STAS 4672—58	65	55	45
STAS 4672—63	70	65	60

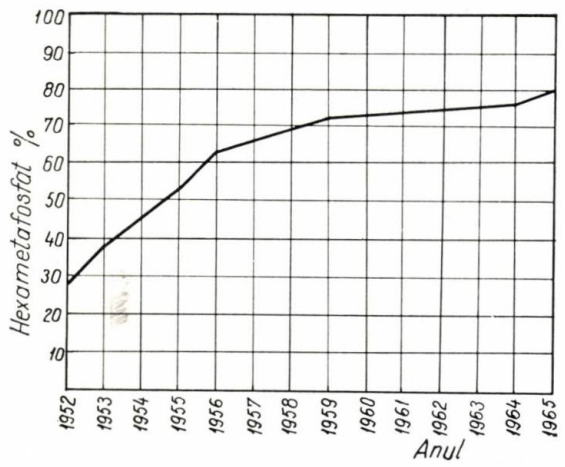


Fig. 2. Evoluția calității hexametafosfatului de sodiu.

În 1957 calitatea produsului a crescut la un conținut de 60—70% prin modificarea condițiilor de pirogenare a metafosfatului de sodiu.

În 1964 se marchează un salt prin introducerea unor faze noi de purificare a acidului fosforic, și anume desulfatarea și defluorurarea acidului fosforic.

În tabela 2 se dă evoluția conținutului de hexametafosfat de sodiu conform standardelor, iar în figura 2 se dă evoluția conținutului de hexametafosfat în produsul fabricat. După cum se vede, în 1965 s-a ajuns la un produs cu peste 80% hexametafosfat.

Trebuie să subliniem că produsul realizat în prezent este la nivelul celor mai bune produse vîndute pe piața mondială.

Rodalitul $HO-CH_2-SO_2Na \cdot 2H_2O$

Hidroximetansulfinatul de sodiu, denumit comercial și rodalit sau rongalit, este o substanță puternic reducătoare, se întrebuințează în industria textilă la colorare cu coloranți de cuvă și în imprimerie ca ronjant pentru corodarea culorilor.

A fost fabricat pentru prima oară în țara noastră în 1948 într-o instalație experimentală, după care s-a proiectat și montat instalația actuală pusă în funcțiune în 1951.

Procesul tehnologic folosit la început a constat din prepararea unei soluții de bisulfit de sodiu prin dizolvarea pirosulfitului de sodiu în apă, suspendarea prafului de zinc în această soluție bisulfitică și obținerea unei soluții diluate de hidroximetansulfinat de sodiu prin formalinizare la 95°C. Soluția s-a filtrat pentru îndepărtarea hidroxidului de zinc, s-a evaporat și s-a concentrat în vid și, în final, produsul finit s-a răcit, s-a concasat și s-a ambalat în butoaie.

Produsul fabricat în primii ani prin acest proces tehnologic avea un conținut de 65—75% hidroximetansulfinat de sodiu și nu era stabil la depozitare.

În anii următori punerii în funcțiune s-au făcut eforturi pentru obținerea unui produs de calitate mai bună și stabil. În acest scop s-au elaborat în primul rînd metodele de analiză pentru controlul fabricației și s-a colaborat cu furnizorii de materii prime, în special praf de zinc pentru livrarea unui produs de calitate superioară.

Apoi s-au adus îmbunătățiri în procesul tehnologic prin înlocuirea pirosulfitului de sodiu și prepararea bisulfitului de sodiu din bioxid de sulf lichid și sodă calcinată.

Prin aceste măsuri calitatea produsului s-a îmbunătățit în anii 1955—1959, obținîndu-se un produs cu 75—85% hidroximetansulfinat de sodiu.

În 1960 procesul tehnologic a fost radical modificat.

Noul proces tehnologic se bazează pe formarea hidrosulfitului de zinc din SO_2 și zinc, care prin formalinizare dă formaldehidsulfit de zinc. Acesta prin hidroliză se descompune în formaldehidsulfoxilat de zinc și formaldehidbisulfit de zinc:

$$Zn + 2SO_2 \rightarrow ZnS_2O_4$$

$$ZnS_2O_4 + 2CH_2O \rightarrow ZnS_2O_4 \cdot 2CH_2O$$

$$2ZnS_2O_4 \cdot 2CH_2O + 2H_2O \rightarrow Zn(HSO_2CH_2O)_2 + Zn(HSO_3CH_2O)_2$$

Formaldehidbisulfitul de zinc prin reducere cu zinc formează formaldehidsulfoxilatul bazic de zinc și hidroxid de zinc, iar acesta din urmă reacționează cu formaldehidsulfoxilatul de zinc, transformîndu-l și pe acesta în formaldehidsulfoxilatul bazic de zinc:

$$Zn(HSO_3CH_2O)_2 + 2Zn + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)HSO_2CH_2O + Zn(OH)_2$$

$$Zn(HSO_2CH_2O)_2 + Zn(OH)_2 \rightarrow 2Zn(OH)HSO_2CH_2O$$

După filtrare, formaldehidsulfoxilatul bazic de zinc este tratat cu hidroxid de sodiu, obținîndu-se o soluție de hidroximetansulfinat de sodiu, care este filtrată, concentrată în vid și apoi răcită pentru cristalizare:

$$Zn(OH)HSO_2CH_2O + NaOH \rightarrow NaHSO_2CH_2O + Zn(OH)_2$$

În figura 3 se dă schema procesului tehnologic.

Produsul fabricat prin acest proces tehnologic a atins în ultimii ani o concentrație de peste 95% hidroximetansulfinat de sodiu, avînd în același timp o stabilitate bună.

Figura 4 arată evoluția calității produsului fabricat din 1952 pînă în 1964, iar tabela 3 redă această evoluție prin modificarea standardului de calitate.

După cum se vede din figura 4, s-a reușit să se obțină un produs cu un conținut de 97—98% rodalit, care rivalizează cu cele mai bune produse străine.

Fluorosilicatul de sodiu (Na_2SiF_6)

Se folosește la fabricarea chiturilor antiacide, a sticlei, a unor articole ceramice, ca insecticid etc. A fost produs în România pentru prima oară în 1958, la Valea Călugărească.

Se obține prin recuperarea fluorului din gazele degajate în timpul reacției dintre fluorapatită și acid

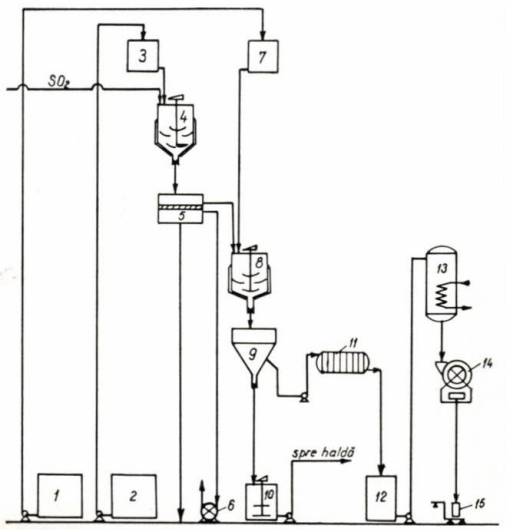


Fig. 3. Schema tehnologică pentru fabricarea rodalitului:
1 — rezervor de sodă caustică; *2* — rezervor de formol; *3* — dozator de formol; *4* — reactor; *5* — filtru nuce; *6* — pompă de vid; *7* — dozator NaOH; *8* — caustificator; *9* — decantor; *10* — delaior; *11* — filtru presă; *12* — vas-tampon; *13* — evaporator; *14* — moară perplex; *15* — ambalare.

sulfuric, în procesul de fabricare a superfosfatului:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 \rightarrow 7CaSO_4 + 3Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$$

Acidul fluorhidric reacționează cu siliciul prezent în minereul de apatită și se degajă sub formă de tetrafluorură de siliciu, care este captată prin absorbție în apă ca acid fluorosilicic H_2SiF_6:

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

Tabela 3

CONȚINUTUL DE RODALIT

	Calitatea	
	I	II
N. I. 87—52	80	70
Anteproiect STAS 1956	80	70
Anteproiect STAS 1959	90	80
STAS 6413—61	95	88

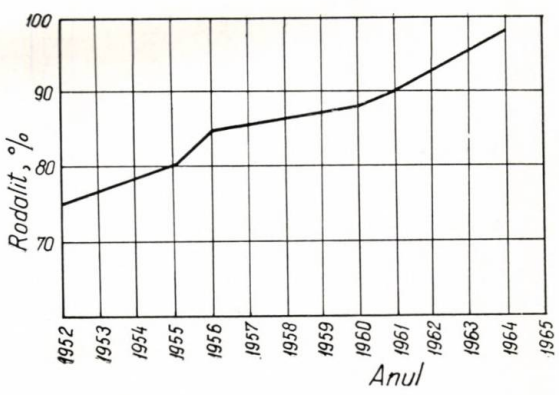


Fig. 4. Evoluția calității rodalitului.

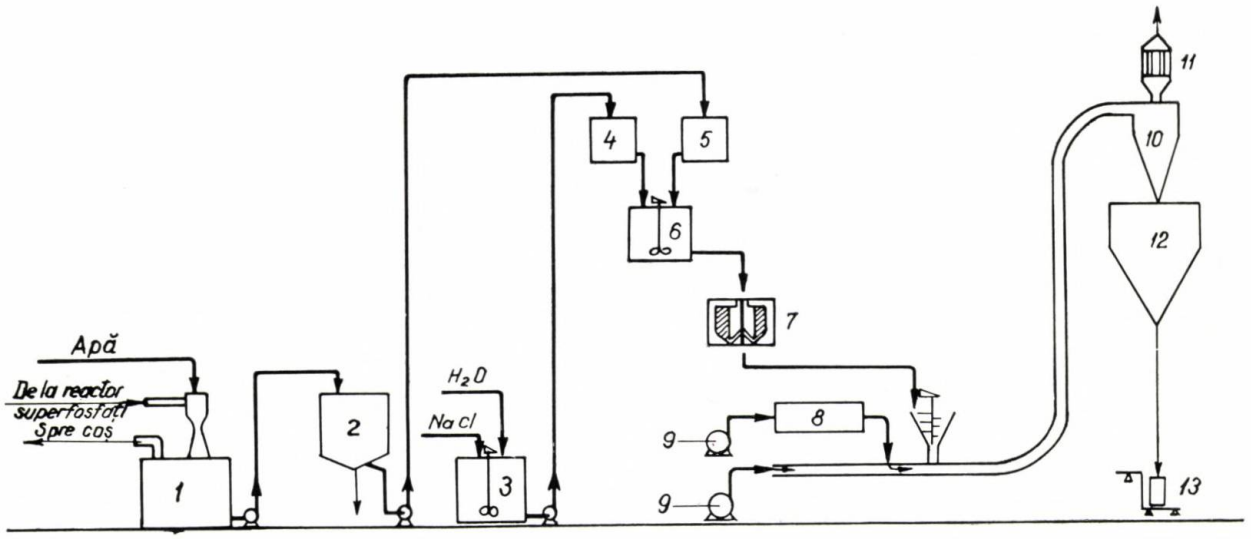


Fig. 5. Schema tehnologică pentru fabricarea fluorosilicatului de sodiu:

1 — vas pentru captarea fluorului; *2* — vas de decantare; *3* — vas pentru prepararea soluției de NaCl; *4* — dozator de saramură; *5* — dozator de H_2SiF_6; *6* — reactor; *7* — centrifugă; *8* — sobă de combustie; *9* — ventilator; *10* — ciclon; *11* — filtru cu saci; *12* — buncăr de Na_2SiF_6; *13* — ambalare.

Prin adaos de sare precipită fluorosilicatul de sodiu, care se separă prin centrifugare și se usucă:

$$H_2SiF_6 + 2NaCl \rightarrow Na_2SiF_6 + 2HCl$$

În figura 5 se redă schema procesului tehnologic.

Produsul fabricat în primii ani a avut un conținut de circa 80% Na_2SiF_6. Ulterior, calitatea s-a îmbunătățit, obținîndu-se în 1960 un produs cu 92—93% Na_2SiF_6.

Urmărind în continuare îmbunătățirea calității, în 1963 s-a aplicat o propunere de inovație în faza de uscare, uscarea în curent de aer cald, ceea ce a avut ca rezultat obținerea unui produs cu peste 98% Na_2SiF_6.

În prezent cea mai mare parte a producției este destinată exportului.

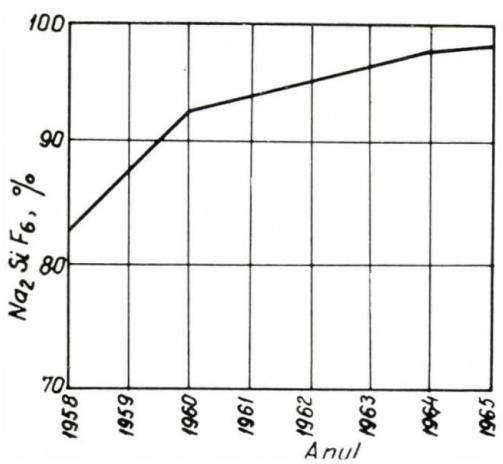


Fig. 6. Creșterea concentrației de fluorosilicat de sodiu în produsul fabricat.

În figura 6 se redă creșterea concentrației de fluorosilicat de sodiu în produsul fabricat.

S-au dat cîteva exemple de produse a căror calitate a fost îmbunătățită. Se mai pot cita numeroase alte produse, ca metabisulfitul de potasiu, sărurile de topire, fosfatolul, tripolifosfatul de sodiu, sulfatul de sodiu etc., a căror calitate s-a îmbunătățit.

Printre măsurile care au dus la îmbunătățirea calității se menționează cîteva, și anume:

— colaborarea cu Institutul de cercetări chimice, ICECHIM;

— îmbunătățirea proceselor tehnologice și introducerea de noi faze;

— aplicarea inovațiilor;

— schimbarea proceselor tehnologice necorespunzătoare cu altele superioare.

În afară de acestea mai sînt de menționat și alte măsuri care au contribuit la obținerea rezultatelor bune, ca:

— intensificarea controlului pe faze;

— verificarea și punerea la punct a metodelor de analiză;

— îmbunătățirea calității materiilor prime;

— reducerea muncii fizice și folosirea timpului muncitorilor pentru urmărirea parametrilor tehnologici;

— școlarizarea continuă a operatorilor și ridicarea calificării lor;

— colaborarea dintre secția productivă și celelalte servicii, în special CTC și serviciul cercetări;

— colaborarea cu beneficiarii.

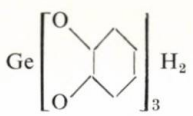
Urmărind în continuare linia trasată de partid, inginerii, tehnicienii și muncitorii din uzină trebuie să depună toate eforturile pentru a fabrica numai produse de cea mai bună calitate, care să poată rivaliza și chiar întrece cele mai bune produse de pe piața mondială.

Ana Moscovici și Ella Krakauer – ICECHIM
Margareta Mazuru și Valeria Dan – C.S. Hunedoara

CONCENTRAT DE GERMANIU DIN GUDRON DE COCSERIE

Prezența germaniului în gudronul de cocserie se datorește volatilizării acestuia împreună cu alte substanțe organice volatile conținute în cărbune în timpul procesului de cocsificare.

Germaniul se găsește în gudron sub forma unor combinații organo-metalice, legat de difenol, ca acid fenolgermanic [1]:



Aceste combinații sînt solubile în apă, iar solubilitatea lor crește prin mărirea alcalinității soluției.

Proprietatea combinațiilor organo-metalice de a se solubiliza în soluții slab alcaline s-a utilizat pentru a extrage germaniul din gudron. Din literatura de specialitate [2–4] se cunosc încercări de extracție a germaniului din gudron prin spălarea acestuia cu soluții de bicarbonat de amoniu, carbonat și bicarbonat de sodiu, polisulfuri de amoniu și soluții slab amoniacale.

În cele ce urmează se vor prezenta, în parte, cercetările efectuate pentru extracția germaniului din gudron de cocserie cu soluții de carbonat de sodiu.

Procesul de extracție a germaniului din gudron cuprinde două faze mai importante:

— Spălarea gudronului cu o soluție slab alcalină de carbonat de sodiu.

— Precipitarea selectivă a germaniului din soluțiile de la spălarea gudronului.

Spălarea gudronului cu o soluție slab alcalină de carbonat de sodiu

Gudroanele de la cocsificarea cărbunilor au un conținut de germaniu de 2–3 g/t. Prin spălarea cu soluții slab alcaline (pH =9–12), acizii fenolgermanici se solubilizează și trec în soluție.

Spălarea nu este o operație simplă; ea este formată dintr-o serie de procese fizice și chimice, de amestecare energică a fazei organice cu soluția apoasă pînă aproape de formarea unei emulsii puțin stabile, de reacții chimice între faze, de dizolvare a sării organice a metalului respectiv în soluția apoasă și de separare a emulsiei în fazele componente care au fiecare o linie precisă de prelucrare ulterioară.

Pentru spălarea gudronului, în vederea extragerii germaniului, s-a folosit o soluție alcalină de carbonat de sodiu. Utilizarea acestei soluții, așa cum s-a dovedit în urma lucrărilor de laborator, prezintă o serie de avantaje, și anume:

— soluția de carbonat de sodiu satisface, la un grad de alcalinitate redus, condițiile de extracție a germaniului în soluție;

— se folosește curent în tehnologia de prelucrare a gudronului pentru înlăturarea coroziunii provocate

Tabela 1

INFLUENȚA RAPORTULUI VOLUMETRIC GUDRON – SOLUȚIE ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A GERMANIULUI DIN GUDRON

Nr. crt.	Conținutul Ge în gudron, g/t	Condițiile de extracție			Cantitatea soluției separate, %	Concentrația soluției în germaniu, mg/l	Randamentul extracției Ge, %
		diluție, $S:L$	temperatură, °C	durată, h			
1	1,9	1:1	80–85	2	80	0,56	22
2	1,9	1:1,8	80–85	2	95	0,70	63
3	2,0	1:2	80–85	2	95	0,70	66,5
4	2,9	1:3,6	85–90	2	96	0,57	68,0

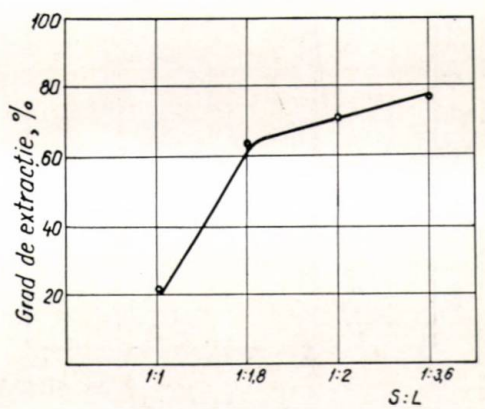


Fig. 1. Gradul de extracție a germaniului, funcție de raportul volumetric $S:L$.

de sărurile de amoniu în timpul distilării gudronului, deci nu se ridică problema apariției unei dificultăți în cursul fluxului tehnologic actual;

— soluția de carbonat de sodiu este ușor de preparat și păstrat.

Procesul tehnologic de extracție a germaniului din gudron, prin spălarea acestuia cu soluții alcaline, impune respectarea unor parametri (mai ales dacă se ține seamă de conținutul redus de germaniu din gudron), și anume: raportul dintre volumele fazelor, ordinea de introducere a fazelor, temperatura de agitare a amestecului, intensitatea și durata agitării, concentrația reactivului în soluție, durata de decantare, modul de preparare etc.

a) Experiența din tehnologia emulsiilor a dovedit că raportul dintre volumele fazelor este un factor principal. Raportul diluției în sistemul gudron-soluție, stabilit experimental, a fost: 1:1,8—1:2 (tabela 1, fig. 1). Un raport mai mic de 1:1,6 duce la formarea unei emulsii de stabilitate mare, după cum este indicat și în tehnologia emulsiilor [6].

Mărirea raportului lichid-solid peste 1:2 duce la obținerea de soluții diluate în germaniu.

În cazul nostru este necesară formarea unei emulsii puțin stabile, care, după încetarea agitării, să se separe ușor.

b) Temperatura de regim la care se realizează o amestecare eficientă între gudron și soluție, precum și o separare aproape completă (95%) a fazelor este de 82—90°C (fig. 2, tabela 2).

c) Agitarea trebuie să fie cît mai puternică și să aibă loc în tot volumul soluției, deoarece de acest mod depind gradul de dispersie a particulelor, precum și omogenitatea emulsiei formate. Dispozitivul de agitare folosit în procesul de spălare a gudronului a fost un agitator cu elice, cu un număr de turații de 400 rot/min.

d) Durata de agitare a amestecului de gudron și soluție depinde, în mare măsură, de intensitatea agitării. Pentru cazul nostru, extracții optime și o separare satisfăcătoare s-au obținut la o durată de agitare de 2 ore (fig. 3, tabela 3).

Tabela 2

INFLUENȚA TEMPERATURII DE REGIM ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A GERMANIULUI DIN GUDRON

Conținut Ge în gudron: 1,9 g/t
Raport $S:L = 1:1,8$
Concentrația soluției $Na_2CO_3 = 4$ g/l
Durata agitării = 2 h

Nr. crt.	Condițiile de extracție: temperatură regim, °C	Cantitatea de soluție separată, %	Conținutul de Ge în soluția extrasă: mg/l	Conținutul de Ge în soluția extrasă: g	Randamentul extracție Ge, %
1	60—64	—	—	—	—
2	60—64	—	—	—	—
3	72—75	85	0,34	0,52	27,3
4	72—75	85	0,42	0,67	33,6
5	82—84	95	0,68	1,15	60,5
6	82—84	96	0,65	1,14	60,0
7	90—92	95	0,64	1,15	60,0

Tabela 3

INFLUENȚA DURATEI DE AGITARE ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A GERMANIULUI DIN GUDRON

Conținutul Ge în gudron = 1,9 g/t
Raportul $S:L = 1:1,8$
Concentrația soluției $Na_2CO_3 = 4$ g/l
Temperatura = 82—90°C
Gradul de separare = 92—95%

Nr. crt.	Durata agitării, h	Conținutul Ge în soluția extrasă: mg/l	Conținutul Ge în soluția extrasă: g	Randamentul extracție Ge, %
1	1	0,54	1,13	52
2	1	0,50	0,90	48
3	$1^1/_2$	0,67	1,14	60
4	2	0,72	1,22	64,2
5	2	0,72	1,28	68,0
6	3	0,70	1,23	65

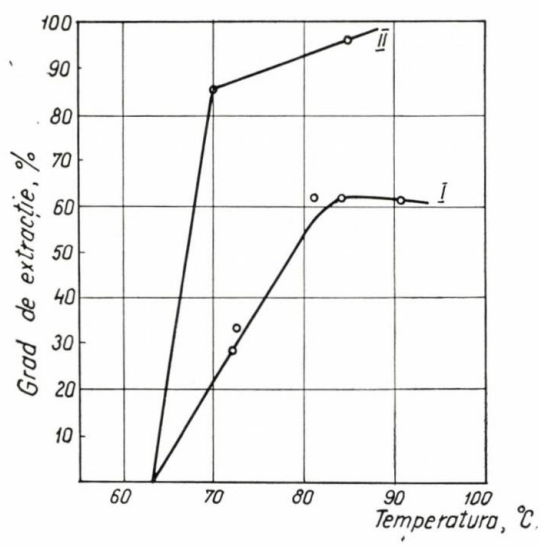


Fig. 2. Gradul de extracție a germaniului *I* și gradul de separare a soluției de gudron *II*.

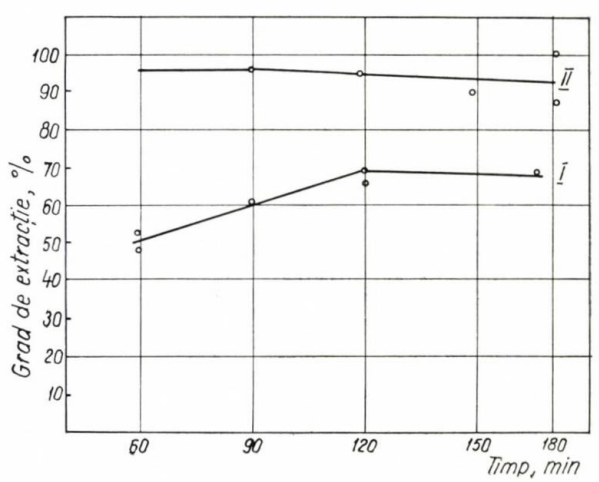


Fig. 3. Gradul de extracție a germaniului *I* și gradul de separare a soluției de gudron *II*.

Tabela 4

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE EXTRACȚIE ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A GERMANIULUI DIN GUDRON

Conținutul Ge în gudron = 1,9 g/t
Raportul $S:L = 1:1,8$
Temperatura de regim = 95–98°C
Conținutul soluției decantate = 95–98%

Nr. crt.	Concentrația soluției de Na_2CO_3, g/l	Durata agitării, h	Conținutul de Ge în soluția extrasă		Randamentul extracției Ge, %
			mg/l	g	
1	4	$1^1/_2$	0,60	1,06	55,5
2	5	$1^1/_2$	0,59	1,04	55,0
3	6	$1^1/_2$	0,66	1,12	59,0
4	7	$1^1/_2$	0,64	1,08	56,8
5	9	$1^1/_2$	0,72	1,22	64,2

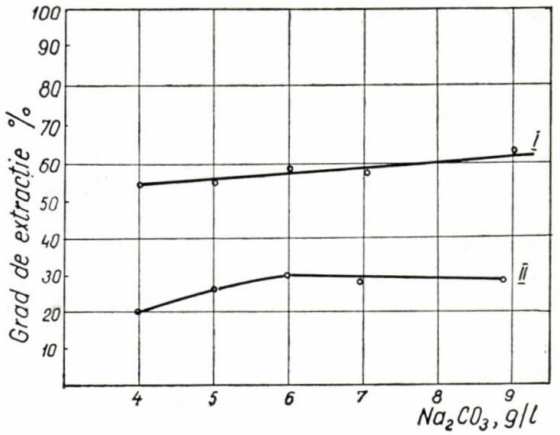


Fig. 4. Gradul de extracție a germaniului *I* și gradul de extracție a fenolilor *II*.

e) Concentrația minimă a soluției în carbonat de sodiu, care asigură un randament de extracție optim și o separare satisfăcătoare, este de 4–5 g/l Na_2CO_3 (fig. 4, tabela 4). Creșterea randamentului de extracție în funcție de concentrația Na_2CO_3 în soluție este prea neînsemnată pentru a justifica un consum mărit al acestuia.

Extracția fenolilor la o concentrație a soluției de 5 g/l Na_2CO_3 este de circa 30% (fig. 4).

În condițiile arătate la punctele (*a–e*) se obțin următoarele rezultate: randamente de extracție a germaniului de circa 60% și a fenolilor de 28–32%, precum și un grad de separare a gudronului după o oră de decantare de 95%.

Pentru îmbunătățirea atît a randamentelor de extracție a germaniului cît și pentru creșterea concentrației de germaniu în soluțiile care se precipită, s-a procedat la spălarea în contracurent a gudronului (fig. 5).

Spălarea în contracurent cuprinde două trepte de tratare a gudronului cu soluție:

— treapta I: tratarea gudronului brut cu soluții care au fost obținute la respălarea gudronului;

— treapta a II-a: tratarea gudronului o dată spălat cu soluții proaspete de carbonat de sodiu (fig. 5).

Soluția obținută la treapta I, considerată finală, merge la precipitarea germaniului, iar gudronul de la treapta a II-a, epuizat de germaniu, merge la prelucrarea prin distilare.

Randamentele de extracție a germaniului din gudron la spălarea în contracurent depind în cea mai mare măsură de durata de agitare utilizată la fiecare tratare și de concentrația în germaniu a soluției care se recirculă la prima treaptă de spălare a gudronului brut.

La treapta I de tratare a gudronului brut, gradul de extracție scade de la circa 70%, corespunzător utilizării unei soluții cu un conținut de 0,31 mg/l Ge, pînă la 0%, corespunzător utilizării unei soluții cu un conținut de 0,95–1,5 mg (fig. 6, tabela 5).

De asemenea, gradul de extracție a fenolilor scade de la 15 la 0% pentru conținuturi care cresc de la 0,85 la 2 g/l fenoli (fig. 7).

La treapta a II-a, prin tratarea gudronului o dată spălat cu soluții proaspete de carbonat de sodiu timp de 30 min, se obțin soluții cu un conținut de germaniu de 0,5–0,7 mg/l, corespunzător unui grad de extracție de circa 40%, iar prin tratare timp de 2 ore se obțin soluții cu un conținut în germaniu de 1,0–1,2 mg/l, corespunzător unei extracții de circa 70% (fig. 8).

Reamintim însă că soluțiile cu un conținut mai mare de 1 mg/l germaniu nu mai extrag germaniu la prima treaptă de tratare oricît timp s-ar agita amestecul de gudron brut și soluție (fig. 6, tabela 5).

Din motivele arătate, pentru obținerea unor randamente maxime de 90–100% (45–60% treapta I și

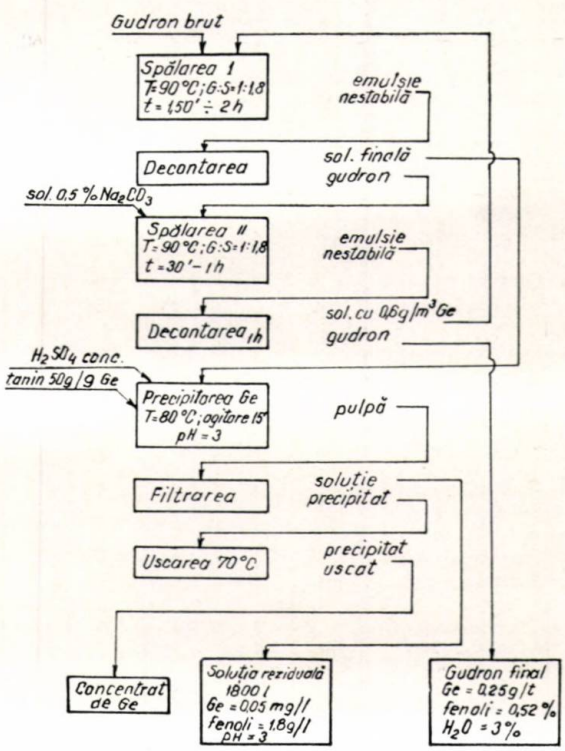


Fig. 5. Schema de spălare în contracurent a gudronului.

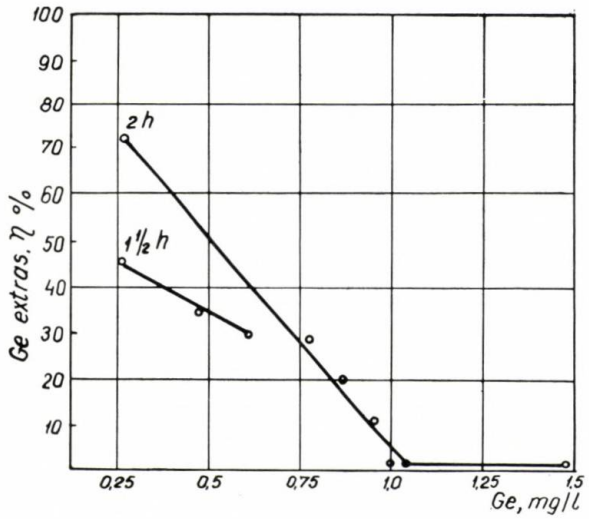


Fig. 6. Variația randamentului de extracție a germaniului din gudronul brut, funcție de concentrația germaniului în soluția de recirculare.

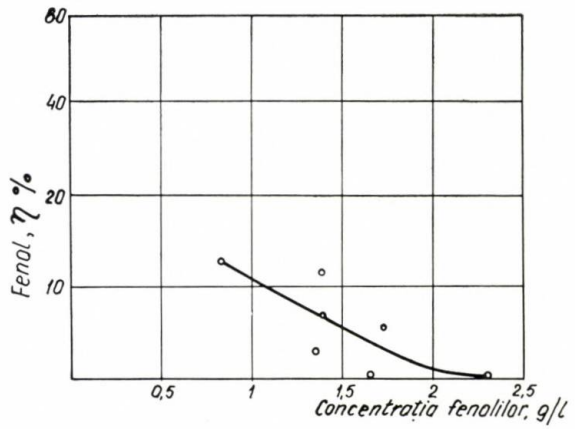


Fig. 7. Variația randamentului de extracție a fenolilor din gudronul brut, funcție de concentrația fenolilor în soluția de recirculare: $\tau = 1$ h 30′; $t = 90°C$; $L : S = 1 : 1,8$.

40—45% treapta a II-a) este indicat ca la treapta I să se utilizeze soluții cu un conținut de circa 0,3—0,7 mg/l germaniu și o durată de agitare de 1 1/2—2 ore, iar la treapta a II-a să se utilizeze o durată de agitare de 30 min — 1 oră (fig. 6 și 8, tabela 6).

Extracția germaniului este legată de extracția

Tabela 5

DATE CU PRIVIRE LA INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE RECIRCULARE ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE LA SPĂLAREA GUDRONULUI BRUT

Raportul $S:L = 1:1,6-1,8$
Temperatura = 88—92°C
Durata agitării = 1 1/2—2 h

Nr. crt.	Denumirea produsului	U/M	Cantitatea intrată	Ge în materialele intrate		Durata agitării, h	Denumirea produselor	U/M	Cantitatea rezultată	Ge în materialele ieșite			Randamentul Ge extras, %	Randamentul extracție fenol, %
				g/t/m³	g					g/t	g/m³	g		
1	Gudron proaspăt	t	1,0	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,1	1,8		1,98		
	Soluție spălare	m³	1,6	0,44	0,70	1 1/2	Soluție finală	m³	1,5		1,13	1,69		
							Ge reextras					1,0	34,5	
2	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,1	1,45		1,6		
	Soluție spălare	m³	1,9	0,26	0,5	1 1/2	Soluție finală	m³	1,8		1,0	1,8		
							Ge reextras					1,3	45,0	
3	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,1	1,7		1,9		
	Soluție spălare	m³	1,6	0,57	1,25	1 1/2	Soluție finală	m³	2,1		1,0	2,1		
							Ge reextras					0,85	30	15,5
4	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,1					
	Soluție spălare	m³		0,31	0,48	2	Soluție finală	m³	1,5		1,72	2,58		
							Ge reextras					2,1	73	
5	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,1			1,3		
	Soluție spălare	m³	1,6	0,76	1,2	2	Soluție finală	m³	1,6		1,26	2,01		
							Ge reextras					0,8	27,6	12
6	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,2	1,9		2,3		
	Soluție spălare	m³	1,6	0,82	1,31	2	Soluție finală	m³	1,4		1,37	1,9		
							Ge reextras					0,59	20,3	7
7	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	0,96					
	Soluție spălare	m³	1,8	0,89	1,62	2	Soluție finală	m³	1,8		1,07	1,92		
							Ge reextras					0,3	11	14,8
8	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,3					
	Soluție spălare	m³	1,7	0,95	1,61	2	Soluție finală	m³	1,4		1,13	1,6		
							Ge reextras					0	0	
9	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,2					
	Soluție spălare	m³	1,9	1,11	2,1	2	Soluție finală	m³	1,7		1,07	1,8		
							Ge reextras					0	0	
10	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9		Gudron spălat	t	1,1	2,8		2,9		
	Soluție spălare	m³	1,4	1,5	2,1	2	Soluție finală	m³	1,3		1,37	2,1		
							Ge reextras					0	0	0

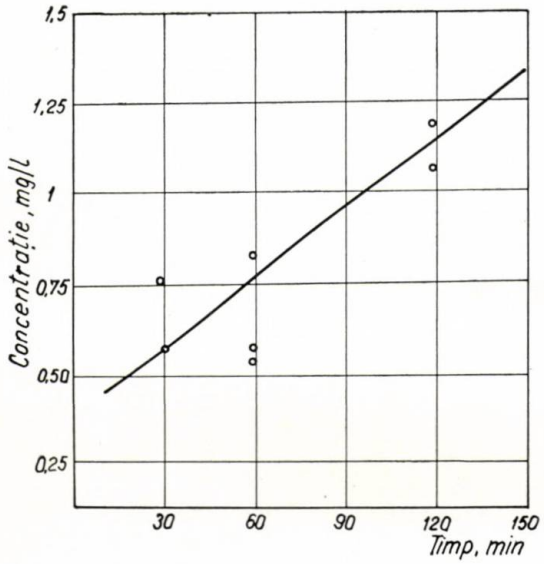


Fig. 8. Variația concentrației germaniului în soluțiile de spălare de la treapta I, funcție de durata de agitare: $t = 90°C$; $L:S = 1:1,8$.

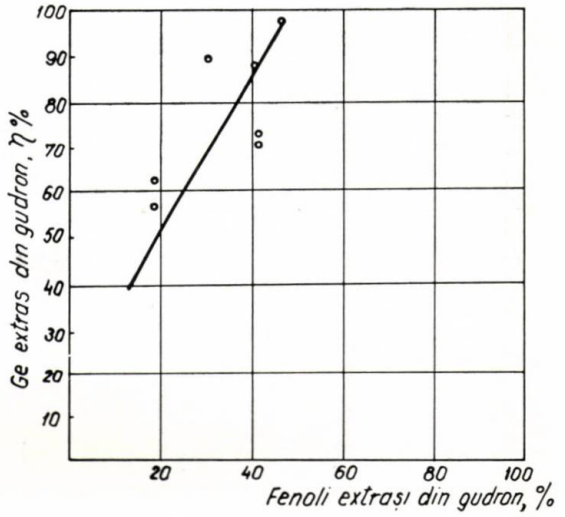


Fig. 9. Variația randamentului de extracție a germaniului, funcție de randamentul de extracție a fenolilor din gudronul prelucrat.

fenolilor, și anume ea atinge maximum la limita de solubilitate a fenolilor în soluția de o anumită alcalinitate.

Solubilitatea maximă a fenolilor în soluții cu 5 g/l Na_2CO_3, la spălarea în contracurent, este de circa 2,3 g/l și corespunde unui grad de extracție de circa

Tabela 6

DATE CU PRIVIRE LA SPĂLAREA GUDRONULUI ÎN CONTRACURENT

Nr. crt.	Denumirea produsului	U/M	Cantitatea intrată	Ge în materialul intrat		Durata agitării, h	Denumirea produsului	U/M	Cantitatea rezultată	Ge în materialul ieșit		Randamentul Ge în soluție, %	Observații
				g/t/m³	g					g/t/m³	g		
1	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9	1,30	Gudron spălat	t	1,1	0,45	1,6		
	Soluție spălare	m³	1,9	0,26	0,5		Soluție finală	m³	1,8	1,0	1,8	45	
	Gudron spălat	t	1,1	1,45	1,6	0,30	Gudron final	t	1	0,41	0,41		
	Soluție proaspătă	m³	1,86	—	—		Soluție spălare	m³	1,8	0,76	1,36	47	Calculul randamentului de extracție pentru încercarea 1: $\eta_{total} = \frac{(1,8\,g\,Ge - 0,5\,g\,Ge) + 1,36\,g\,Ge}{2,9} \cdot 100$
							Ge extras din gudron în soluție				2,66	91,7	
2	Gudron proaspăt	t	1,0	2,9	2,9	1,30	Gudron spălat	t	1,1	1,8	1,98		
	Soluție spălare	m³	1,6	0,44	0,70		Soluție finală	m³	1,5	1,13	1,69	34,4	
	Gudron spălat	t	1,1	1,8	1,91	1	Gudron final	t	1,1	—	—		
	Soluție proaspătă	m³	1,8	—	—		Soluție spălare	m³	1,8	0,82	1,59	54,8	
							Ge extras din gudron în soluție				2,59	89,2	
3	Gudron proaspăt	t	1,0	2,9	2,9	1	Gudron spălat	t	1,2	1,8	2,2		
	Soluție spălare	m³	1,8	0,63	1,13		Soluție finală	m³	1,6	1,13	1,81	23,4	
	Gudron spălat	t	1,2	1,8	2,2	1	Gudron final	t	1,2	0,85	1,02		
	Soluție proaspătă	m³	1,8	—	—		Soluție spălare	m³	1,8	0,63	1,13	39,0	
							Ge extras din gudron în soluție				1,81	62,4	
4	Gudron proaspăt	t	1	2,9	2,9	2	Gudron spălat	t	1,2	1,6	1,9		
	Soluție spălare	m³	1,6	0,76	1,2		Soluție finală	m³	1,6	1,26	2,0	27,5	
	Gudron spălat	t	1,2	1,6		2	Gudron final	t	1,0	—	—		
	Soluție proaspătă	m³	1,8	—	—		Soluție spălare	m³	1,8	1,2	2,1	72,4	
							Ge extras din gudron în soluție				2,85	99,9	
5	Grudon proaspăt	t	1	2,9	2,9	2	Gudron spălat	t	1,1	2,8	2,9		
	Soluție spălare	m³	1,4	1,5	2,1		Soluție finală	m³	1,3	1,57	2,1	0	
	Gudron spălat	t	1,1	2,8	2,9	2	Gudron final	t	1,02	0,85	0,86		
	Soluție proaspătă	m³	1,8				Soluție spălare	m³	1,9	1,1	2,1	72,4	
							Ge extras din gudron în soluție					72,4	

Tabela 7

PROBE DE PRECIPITARE A GERMANIULUI DIN SOLUȚII ALCALINE

Temperatura de regim = 70—80°C
Durata de agitare după adăugarea reactivilor = 15 min
Suprafața totală a filtrului presă = 50 m² (s-au utilizat în medie 45 m²)

Nr. crt.	Conținutul de Ge în soluție		Reactivii				*p*H-ul soluției	Conținutul Ge în filtrat		Randamentul precipit. Ge, %
			H_2SO_4		extras tanant cu 60% tanin					
	mg/l	g	kg/m³	kg/g Ge	g/m³	g tanin/g Ge		mg/l	g	
1	0,325	2,05	4,5	14	60	100	3	0,02	0,126	93
2	0,4	1,68	4,5	11	60	90	3	0,02	0,08	95,2
3	0,48	11,44	4,6	10	60	75	3	0,013	0,32	97
4	0,63	9,2	4,9	8	60	60	3	0,04	0,58	93,5
5	0,86	12,5	4,9	5,5	60	40	3	0,072	1,02	92
6	1,01	10,5	4,7	4,7	60	36	3	0,064	0,66	94
7	1,2	5,1	4,3	3,5	60	30	3	0,1	0,43	91
8	1,64	6,9	4,7	2,9	60	22	3	0,27	1,1	84,0

46%. La acest grad de extracție a fenolilor s-a obținut extracția totală a germaniului (fig. 9).

În ceea ce privește comportarea fenolilor la tratarea în contracurent, la prima treaptă de tratare se obține un grad de extracție de circa 12%, iar la treapta a doua-un grad de extracție de 34% (fig. 10).

Separarea soluțiilor după treapta a II-a de tratare (respălarea gudronului cu soluții proaspete) se realizează în timp de o oră. Majoritatea încercărilor arată un conținut de apă în gudronul final care nu a depășit 5%.

Mai grea este separarea soluțiilor după treapta I de tratare (spălarea gudronului brut cu soluții obținute la treapta a II-a). Soluțiile avînd o densitate mai apropiată de cea a gudronului, este necesară o durată de decantare de minimum 12 ore.

Gudronul tratat cu soluții de carbonat de sodiu nu își schimbă compoziția în ceea ce privește principalii componenți (uleiuri ușoare, medii, antracen, smoală), fapt care face ca prelucrarea ulterioară a gudronului (tabela 8) să nu fie influențată.

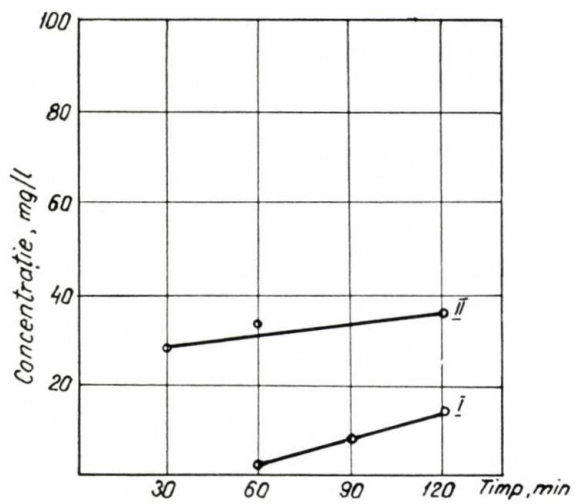


Fig. 10. Variația concentrației fenolilor în soluție după respălarea unui gudron cu soluții proaspete alcaline, funcție de timp: *I* — treapta I de extracție; *II* — treapta a II-a de extracție.

Ținînd seamă de rezultatele experimentale obținute, se poate considera că procedeul de tratare în contracurent a gudronului cu soluții alcaline, în vederea extragerii germaniului, este mai avantajos decît o tratare simplă.

Precipitarea selectivă a germaniului din soluțiile de la spălarea gudronului

Soluțiile alcaline cu conținut de germaniu obținute la tratarea gudronului sînt prelucrate în continuare pentru obținerea concentratului de germaniu.

Metoda constă în precipitarea germaniului din soluții cu tanin în mediu slab acid.

Conform considerațiilor teoretice, germaniul se găsește în soluțiile alcaline după spălarea gudronului sub formă de săruri ale acidului fenolgermanic.

Precipitarea germaniului în mediu slab acid se datorește, pe de o parte, condensării fenolilor, care se depun în mediu acid sub formă de precipitat rășinos incluzînd și o parte din germaniu, iar pe de altă parte acțiunii taninului care formează cu ionii diverselor

Tabela 8

GUDRON FINAL*

Intervalul de distilare, °C	Distilat, % proba 1	Distilat, % proba 2	Distilat, % proba 3
170	0,49	0,26	0,45
170—210	3,42	3,61	3,40
210—235	9,04	9,88	9,83
235—250	2,76	4,04	3,98
250—270	5,37	5,67	5,59
270—300	8,47	5,32	5,29
300—335	11,30	11,36	11,31
335—360	4,36	5,17	5,16
Smoală	51,00	51,52	51,67
Conținut naftalină, %	11,14	11,30	11,19
Conținut antracen, %	6,22	6,38	6,27
Conținut cenușă în gudron, %	0,19	0,18	0,18
Conținut cenușă în smoală, %	0,69	0,69	0,69

* Analizele s-au executat conform STAS.

metale, ca Nb, Ta, Ge, Ti, Pb, în soluții de un anumit *p*H, complecși de absorbție care se depun.

Viteza de depunere a complecșilor de absorbție depinde de natura coloidală și de intervenția unor factori, ca: temperatura, agitarea mecanică, concentrația ionului coagulat [7].

S-a studiat influența raportului tanin: germaniu asupra gradului de precipitare a germaniului.

Precipitarea germaniului din soluțiile alcaline s-a efectuat în condițiile următoare:

— temperatura de regim 70—80°C;
— *p*H-ul soluției 3;
— durata de agitare 15 min.

Rezultatele încercărilor sînt arătate în tabela 7 și figurile 11 și 12.

Conținutul de germaniu în soluții după precipitare scade sau crește asimptotic, în funcție de raportul cantitativ tanin: germaniu (curba *I* din figura 11).

Valoarea medie a acestui raport, dacă ținem seamă de concentrația medie inițială a germaniului în soluție și de randamentele de extracție obținute (curba *II* din figura 11), este de 50 g tanin la 1 g germaniu.

Randamentele obținute la utilizarea unui raport tanin: germaniu de 40—100: 1 sînt de circa 94%. Conținutul de germaniu în precipitatul de tanin este de 0,67%.

Consumul de acid sulfuric pentru neutralizarea soluției de 0,5% Na_2CO_3 și acidularea soluției pînă la *p*H = 3 este de circa 4,7 kg/m³, ceea ce corespunde aproape cantității stoechiometrice necesare.

Consumul specific de acid sulfuric pentru 1 g germaniu crește sau scade, funcție de conținutul inițial al germaniului în soluții (fig. 12) sau conform raportului 4,7 kg H_2SO_4: *a* g Ge (în care *a* = conținutul de germaniu la 1 m³ — în soluție).

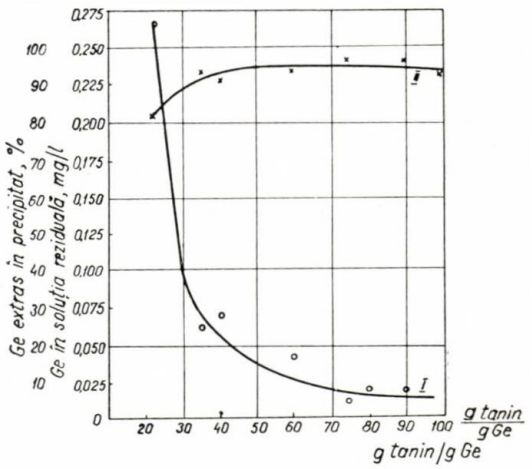


Fig. 11:

I — variația conținutului de germaniu rămas în soluție după precipitare, funcție de valoarea raportului tanin: germaniu; *II* — randamentele de precipitare, funcție de adaosul de tanin.

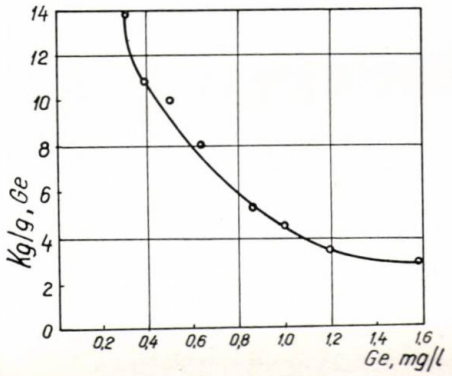


Fig. 12:

Consumul specific de acid sulfuric pentru 1 g germaniu, funcție de conținutul inițial al germaniului în soluție.

Concluzii

S-a stabilit procesul tehnologic de obținere a unui precipitat de tanin cu germaniu din gudron de cocsificare, prin tratarea acestuia cu o soluție alcalină de carbonat de sodiu 0,5%, metoda spălării în contracurent și precipitarea germaniului din soluțiile alcaline cu tanin în mediu acid.

— Randamentul de extracție a germaniului în precipitatul de tanin este de 84%.

— Conținutul de germaniu în precipitatul de tanin din care s-a îndepărtat gudronul este de 0,67%.

— Gradul de îmbogățire în germaniu a precipitatului față de conținutul de germaniu în gudron brut este de 2 500 ori mai mare.

— Pierderile de fenoli prin tratarea gudronului cu soluții alcaline sînt de maximum 46%.

— Compoziția gudroanelor tratate, în ceea ce privește ceilalți componenți (uleiuri ușoare, medii, antracen, smoală), rămîne neschimbată.

Bibliografie

1. Bevillard, P. În: Bull. Soc. Chim. France 1954, p. 256—303.
2. * * * În: Magyar Kemikusok Lapja, **14**, nr. 1, ian. 1959, p. 45.
3. * * * În: Magyar Kemikusok Lapja, **4**, nr. 7, iul. 1960, p. 294—297.
4. * * * În: Magyar Kemiai Folyoirat, **68**, nr. 2, febr. 1962, p. 80—85.
5. * * * În: Jurnal Prikl. Himii, nr. 11, noiemb. 1957, p. 1 685—1 687.
6. Ialina, I. Emulsii, București, Editura tehnică, 1960.
7. Dumanski, N. Coloizii. București, Editura tehnică, traducere din limba rusă, 1962.
8. Monev și Karbanov. Determinarea germaniului în gudroane și uleiuri obținute prin distilarea gudroanelor. În: Ref. J. Himii, **14**, 1963, 158 *j*.
9. * * * În: Referat ICECHIM. Concentrat de germaniu din gudron de cocsificare, 1962.

o o o

C. Stoica

Date privind cercetarea geologică pentru sărurile de potasiu

În ultimul deceniu problema îngrășămintelor pentru agricultură și în special a îngrășămintelor cu conținut de săruri de potasiu a căpătat o importanță deosebită.

Producția mondială de îngrășăminte cu potasiu a crescut considerabil. Toate țările care au zăcăminte cu săruri de potasiu au făcut eforturi deosebite pentru a valorifica această materie primă. S-au pus în valoare zăcăminte noi, cum sînt cele de la Starobinsk (regiunea Minsk) în U.R.S.S., cele din Sicilia, Italia, de la Saskacewon, în Canada, de la Novara, în Spania, și din Israel, rezultate prin evaporarea apei din Marea Moartă.

S-au descoperit zăcăminte în Peru, Maroc, Congo, Libia, R. P. Polonă, Republica Socialistă România și alte țări.

În țara noastră nu s-au exploatat pînă în prezent săruri de potasiu. Ca urmare a interesului pe care îl prezintă această substanță minerală utilă pentru sectorul agricol și a cercetărilor geologice efectuate în ultimul timp, s-au pus în evidență rezerve de săruri de potasiu și la noi în țară în Depresiunea precarpatică din Moldova.

Primele cercetări au fost efectuate la P. Gălean (Tg. Ocna). Zăcămîntul descoperit și explorat a fost considerat cu rezerve reduse și conținut scăzut în K_2O, motiv pentru care lucrările au fost abandonate.

În zona Tazlău s-au determinat rezerve geologice mai importante și mari, cu 8—11% K_2O și 6% MgO. O situație aparte, care intervine în exploatarea rezervelor de săruri de potasiu din cîmpul nordic de la Tazlău, o constituie prezența unui zăcămînt de gaze situat la circa 400—600 m sub zăcămîntul de săruri de potasiu explorat. Zăcămîntul de gaze situat la adîncimi de circa 900 m de la suprafață are presiuni de circa 120 atm și este conturat cu sonde de explorare.

Alte zăcăminte de săruri de potasiu au fost explorate cu foraje la sud de Tazlău, în zona Schitu Frumoasa, și la nord de Tazlău, în zonele Gîrcina și Bălțătești.

Calitatea zăcămintelor de potasiu conturate în zona miocenă dintre Tg. Ocna și Piatra Neamț-nord (Bălțătești) pune probleme deosebite la preparare, datorită conținutului relativ scăzut în K_2O, proporției mari de insolubil și compoziției minerale a sărurilor brute, poliminerale, dintre care unele greu de prelucrat.

În prezent sînt în curs de definitivare trei fluxuri tehnologice orientate pentru valorificarea complexă a sărurilor de K, Mg și Na. Se lucrează la simplificarea schemelor de preparare pentru reducerea prețului la parametrii de calcul, în vederea valorificării lor mai economic.

★

Formațiunile cu sare din țara noastră sînt de vîrstă miocenă și se întîlnesc la două niveluri stratigrafice, unul inferior acvitanian și altul superior tortonian.

Depozitele miocene cu sare sînt dezvoltate în Depresiunea precarpatică, în Bazinul Transilvaniei și în Bazinul Maramureșului (fig. 1).

Zăcăminte cu sare în care au fost întîlnite și săruri de potasiu sînt cunoscute numai pe marginea de vest a Depresiunii precarpatice, în zona miocenă dintre Valea Oituzului și Bălțătești, Tg. Neamț.

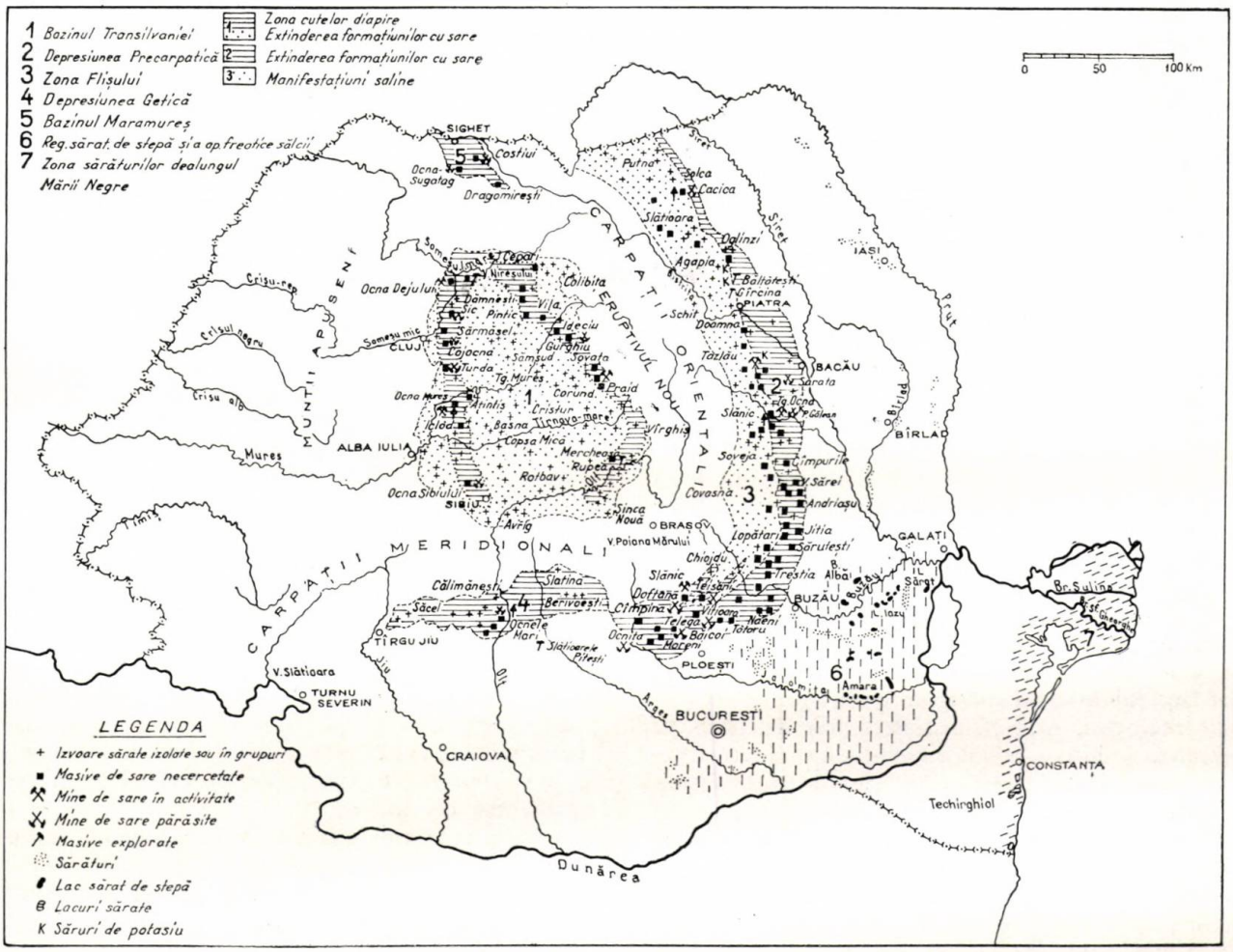
În Depresiunea precarpatică masivele de sare cunoscute aparțin ca vîrstă unele acvitanianului, altele tortonianului, pe cînd în Bazinele Transilvaniei și Maramureșului sarea este de vîrstă tortoniană, formațiunea cu sare de vîrstă acvitaniană lipsind.

Este de presupus că sărurile de potasiu se continuă în toată zona miocenă din Depresiunea precarpatică, în formațiunea cu sare de vîrstă acvitaniană cît și în formațiunea cu sare de vîrstă tortoniană, în care pînă în prezent nu s-au identificat săruri de potasiu, deși în Ucraina Subcarpatică, la acest nivel, au fost întîlnite asemenea zăcăminte la Kalus.

De asemenea se pot face presupuneri despre prezența sărurilor de potasiu în formațiunea cu sare din bazinele Transilvaniei și Maramureșului, care aparține ca vîrstă tortonianului.

Masivele de sare din Bazinul Transilvaniei se prezintă sub formă de cute diapire, bine dezvoltate, pe flancurile de vest și de est ale bazinului, pe cînd în partea de nord în depozitele tortoniene deschise la zi masivele de sare sînt interstratificate, nedislocate (Ocna Dejului).

Aceeași situație se întîlnește și în Depresiunea precarpatică la masivele de sare din zona Ocnele Mari și din nordul Moldovei (Cacica), de vîrstă tortoniană, care sînt nedislocate, pe cînd la sud de Valea Trotușului cutele diapire sînt bine dezvoltate atît în masivele de sare de vîrstă acvitaniană cît și în cele de vîrstă tortoniană.


1 Bazinul Transilvaniei
2 Depresiunea Precarpatică
3 Zona Flișului
4 Depresiunea Getică
5 Bazinul Maramureș
6 Reg. sărat. de stepă și a ap. freatice sălcii
7 Zona sărăturilor dealungul Mării Negre
Zona cutelor diapire
Extinderea formațiunilor cu sare
Extinderea formațiunilor cu sare
Manifestațiuni saline
0 50 100 Km
SIGHET
Ocna Sugatag
Costiui
Dragomirești
CARPAȚII ORIENTALI
CARPAȚII MERIDIONALI
Ocna Dejului
Crișu-rep.
Crișul negru
Crișul alb
Someșu mic
CLUJ
Mureș
ALBA IULIA
Ocna Mureș
Ocna Sibiului
SIBIU
Avrig
Rupea
Merchea
Rotbav
Bașna
Cîmpia Turzii
Turda
Aiton
Cojocna
Gurghiu
Sovata
Praid
Corund
Ideciu
Sîncraiu
Colibița
Vila
Nireșul
Șieu
Șoimeni
Țepari
Dămănești
Sic. Pintic
Sărmășel
Samșud
Tg. Mureș
Cristur
Cîmpia Mică
Merchea
Rupea
Avrig
Sinca Nouă
Vf. Poiana Mărului
BRAȘOV
Vf. Ciucaș
Vf. Omu
Vf. Bucegi
Vf. Piatra Craiului
Vf. Leaotă
Vf. Iezer
Vf. Negoiu
Vf. Moldoveanu
Vf. Retezat
Vf. Parîngu
Vf. Șureanu
Vf. Păpușa
Vf. Cozia
Vf. Lotrului
Vf. Cindrel
Vf. Șurianu
Vf. Godeanu
Vf. Mehedinți
Vf. Vîrful cu Dor
Vf. Ceahlău
Vf. Hășmașul Mare
Vf. Ciucul Mare
Vf. Harghita Mare
Vf. Ciomatu Mare

paleogene menționate sînt interpretate unele ca blocuri remaniate în conglomerate, altele, butonierele, ca fiind Klippe de rabotaj, în sensul vederilor lui I. P. Voiteşti.

Pentru determinarea vîrstei formațiunilor miocenului inferior și pentru stabilirea limitei paleogen-miocen, s-au căutat argumente paleontologice, micropaleontologice și palinologice. În afară de macrofauna de pectinide culeasă de D. M. Preda, I. P. Voiteşti și H. Grozescu [10], completată cu forme noi de E. Popa [8], din straturile de tip Cornu de la Schiulești și Valea Mare (Bazinul Văii Teleajenului), care atestă vîrsta burdigaliană a acestor depozite, de un exemplar de *Ostreia granensis Font.*, colectat de T. Flimon și determinat de Fl. Marinescu, din conglomeratele de la Viișoare (Valea Bistriței), care pledează pentru vîrsta burdigaliană a acestora și de asociația micropaleontologică colectată de Gh. Voicu [12], din straturile de Cornu de pe Valea Prahovei, care indică, de asemenea, vîrsta burdigaliană, alte argumente paleontologice valabile pentru precizarea vîrstei formațiunilor miocene inferioare nu s-au întîlnit de-a lungul Depresiunii precarpatice. Adeseori microfauna lipsește sau, atunci cînd există, cuprinde forme comune sau remaniate. Nu se pot face subdiviziuni stratigrafice clare pe date micropaleontologice. Această lipsă de repere faunistice pe suprafețe întinse a prilejuit multitudinea de interpretări asupra vîrstei formațiunilor din miocenul inferior. Palinologic se stabilește un prag bionomic la baza conglomeratelor de Brebu, respectiv la baza orizontului roșu al helveţianului. Se menționează o continuitate a asociațiilor palinologice din oligocen pînă la acest prag.

Spre deosebire de fliș, care întotdeauna este marin și alcătuit din puține roci dispuse într-o alternanță monotonă și ritmică, dintre care lipsesc gipsul, sarea și cărbunii, molasa este foarte variată ca litologie, are faciesuri foarte diferite, marine, de mică adîncime, continentale și lagunare, cu sare, gips și cărbuni.

Molasa s-a format în urma flișului. În timpul depunerii molasei inferioare mai domina subsidența; din această cauză, unele depozite, ca acelea pe care le întîlnim în faciesurile orizontului verde (straturile de Borzești), prezintă o ritmicitate accentuată.

Peste ultimele depozite ale oligocenului în facies de fliș, din Carpații Orientali, se depune o molasă, a cărei parte inferioară aparține acvitanianului reprezentat la bază printr-un orizont argilos cu gipsuri și anhidrite, urmat de orizontul cu sare și săruri de potasiu, cunoscut și sub denumirea de « brecie sedimentară », acoperit, la rîndul său, de un orizont marnos — argilos cu gipsuri. Rocile sînt de culoare cenușie și cenușie-închis pînă la negricios * (fig. 2).

Deasupra acestui acvitanian, deci deasupra formațiunii cu sare, se dezvoltă « orizontul verde » sau « straturile de Borzești », alcătuite din conglomerate verzi, cu frecvente elemente de șisturi verzi, microconglomerate cu elemente de șisturi verzi, gresii și argile verzui, pe care le atribuim ca vîrstă burdigalianului. Întreaga succesiune are o nuanță verzuie, de unde îi vine și denumirea dată de I. Atanasiu [1] de « orizont verde ». Orizontul verde sau straturile de Borzești are grosimi variabile cuprinse între 400 și 800 m. În Culmea Pietricica echivalentul straturilor de Borzești îl constituie conglomeratele de Pietricica și gresia de Bălțata, iar în culmea Pleșului — conglomeratele inferioare de Pleșu, straturile de Drăceni (P. Polonic) etc.

Deasupra straturilor de Borzești, respectiv deasupra orizontului verde, se dezvoltă « orizontul roșu » sau « straturile de Tețcani », urmate la partea superioară de orizontul cenușiu cu gipsuri, ambele orizonturi de vîrstă helveţiană. În baza orizontului roșu (la Olteni pe Valea Oltului, la Brebu pe Valea Prahovei, în D. Măgura din Culmea Pietricica și în P. Catrinei din Culmea Pleșului etc.) se dezvoltă un nivel de conglomerate grosiere, bogate în elemente de șisturi verzui (în Moldova și Muntenia de est), avînd, spre deosebire de conglomeratele de Pietricica și de conglomeratele de Pleșu inferioare, matrice constituită din argile nisipoase de culoare roșie-cărămizie. Aceste conglomerate, care aparțin orizontului roșu din baza helveţianului, pot fi paralelizate cu ceea ce se cunoaște sub denumirea de conglomerate de Brebu sau conglomerate de Bîrsești.

Peste orizontul cenușiu al helveţianului, uneori fosilifer, cu asociație în facies de apă dulce (*hidrobii quinqueloculine*, *ostracode*, *characeae* etc.), urmează tortonianul cu mai multe orizonturi: tuful și marnele albe cu globigerine și orbuline în bază, formațiunea cu sare, șisturile cu radiolari și marnele cu spirialis în succesiune. Urmează buglovianul și sarmațianul. Atît tortonianul cît și buglovian-sarmațianul sînt fosilifere și conțin asociații de microfaună, permițînd orizontarea lor pe criterii paleontologice și micropaleontologice.

Aceasta este noua schemă și succesiunea stratigrafică a miocenului din Depresiunea precarpatică asupra căreia vom face comentariile în continuare, pentru susținerea ei.

Din succesiunea stratigrafică a miocenului, cel mai constant și caracteristic orizont, cu răspîndire mare de-a lungul Depresiunii precarpatice, din Oltenia pînă în Moldova de nord, Ucraina Subcarpatică și Polonia, este orizontul roșu sau straturile de Tețcani. În Ucraina Subcarpatică și în Polonia acest orizont se cunoaște sub denumirea de straturi de Stebnik. Coloraţia roșie vărgată a depozitelor din acest orizont a fost determinată de prezența unui climat arid, iar mediul de sedimentare a fost un mediu oxidant. Putem considera deci orizontul roșu, straturile de Tețcani, ca un reper stratigrafic care se corelează pe toată extinderea Depresiunii precarpatice.

În succesiunea stratigrafică a miocenului din Depresiunea precarpatică se întîlnește o succesiune de coloraţie a sedimentelor determinată de schimbările de mediu sub influența paleoclimatului. Astfel, de la mediul euxinic din timpul oligocenului, mediu reducător, se trece la un mediu de tranziție spre un

* Formațiunea cu sare situată în baza miocenului inferior din Depresiunea precarpatică suportă depozite cu faună burdigaliană. În consecință ar putea reprezenta acvitanianul în sensul stratotipului, și nu în sensul de oligocen terminal. Chiar dacă acvitanianul, astfel definit, nu mai păstrează întrutotul valoarea geocronologică, păstrează însă valoarea cronostratigrafică, dat fiind că poate fi separat ca atare pe considerente litologice în tot cuprinsul Depresiunii precarpatice.

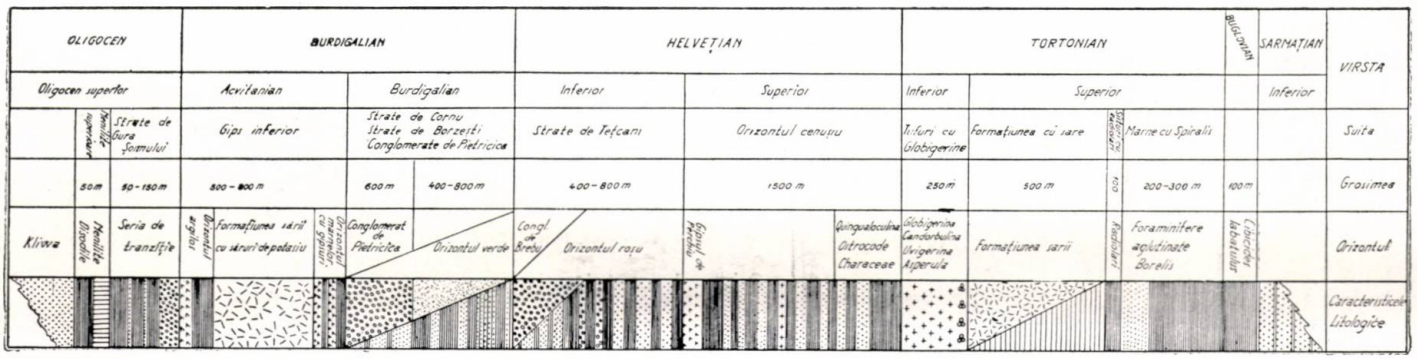


Fig. 2. Schema coloanei stratigrafice a miocenului din Depresiunea precarpatică între Valea Trotușului și Valea Moldovei.

mediu neutru în acvitanian și care devine predominant în burdigalian, unde coloratia orizontului verde — straturile de Borzești — este dată de faciesurile leptocloritic și glauconitic. Secțiunile subțiri executate pe roci colectate din orizontul verde arată prezența cloritului sub formă de plajă și a glauconitului sub formă granulară. Coloratia verde a rocilor din acest orizont se datorește conținutului de leptoclorit și glauconit, și nu elementelor de șisturi verzi răspîndite în ele. Menționăm că faciesul glauconitic este bine dezvoltat în straturile de Cornu sau al echivalentului lor stratigrafic din Muntenia, în care s-au găsit argumentele paleontologice indicate pentru stabilirea vîrstei lor la burdigalian. Pe acest criteriu și pe considerentul geometric, al poziției lor stratigrafice, sub orizontul roșu cu conglomerate de Brebu în bază, paralelizăm straturile de Schiulești — Valea Mare cu straturile de Borzești, deci conglomeratele de Pietricica, gresia de Bălțata, conglomeratele de Pleșu inferioare, conglomeratele de Almașu inferioare, straturile de Drăceni etc. cu straturile de Cornu.

Peste faciesul leptocloritic-glauconitic al burdigalianului urmează destul de tranșant, pe alocuri transgresiv, faciesurile oxidante ale orizontului roșu-vărgat — straturile de Tețcani — care, după cum s-a arătat, pot constitui un orizont reper în succesiunea miocenului.

După cum s-a menționat, peste orizontul roșu al helveținului urmează orizontul cenușiu al helveținului, cu răspîndire mare în Depresiunea precarpatică. Depozitele acestui orizont, într-un facies marin de apă mai deschisă, mai aerisită, sînt alcătuite dintr-o alternanță de marne, argile, gresii și nisipuri de culoare cenușie, gipsuri și tufuri dacitice. Fl. O l t e a n u [7] deosebește în orizontul cenușiu din Moldova mai multe subdiviziuni: gipsul de Perchiu în bază, la limita cu orizontul roșu (200 m); gresiile șănțuite (200—900 m); marnele de Albele (50—600 m); marnele roșii de Valea Calului (250—300 m); șisturile calcaroase bituminoase (600—700 m). O paralelizare a acestei scheme stratigrafice cu schema stratigrafică dată de L. S. P i s v a n o v a pentru miocenul din Depresiunea precarpatică a Ucrainei Subcarpatice se poate face fără prea mari dificultăți (tabela 1 și fig. 2).

Privită în ansamblu structura geologică a Depresiunii precarpatice, considerăm miocenul cutat împreună cu flișul și încălecînd peste marginea Platformei Podolice. Falia pericarpatică reprezintă astfel planul de șariaj dintre unitatea cutată de la vest (fliș — miocen) și platformă. Admitem astfel o simetrie de cutare în pînze de încălecare între zona flișului și zona miocenă, considerîndu-le pe amîndouă desprinse și mișcate de la locul lor de depunere și împinse peste platforma din față.

Falia pericarpatică interpretată ca plan de încălecare a miocenului Depresiunii precarpatice peste formațiunile platformelor din față se cunoaște din Oltenia pînă în Moldova, continuîndu-se spre nord în Ucraina Subcarpatică cu linia Stebnik.

Interpretarea în pînză a miocenului din Depresiunea precarpatică și extinderea flișului sub zona miocenă, ca și trasarea faliei pericarpatice pe toată extinderea miocenului din Oltenia pînă în Ucraina Subcarpatică, cu precizarea caracterului tectonic, prezintă importanță deosebită pentru cercetarea hidrocarburilor. De asemenea, precizarea raporturilor de încălecare a flișului peste miocen în lungul faliei marginale și stabilirea poziției normale a miocenului peste paleogen și cutate împreună, în Depresiunea getică, au o importanță deosebită în orientarea lucrărilor pentru cercetarea sării geme și a sărurilor de potasiu.

În concluzie, din cele arătate rezultă că miocenul din Depresiunea precarpatică începe cu formațiunea cu sare atribuită acvitanianului în sensul stratotipului; conglomeratele de Pietricica sînt un facies al straturilor de Borzești, sincrone cu conglomeratele de Pleșu inferioare, cu conglomeratele de V. Almașului inferioare, inclusiv orizontul gresos verde de deasupra și cu straturile de Cornu din Muntenia. Ele suportă orizontul roșu al helveținului în baza căruia pe anumite zone se dezvoltă faciesul conglomerativ, cum sînt conglomeratele din D. Măgura (P. Bălăneasa — Culmea Pietricica), conglomeratele superioare de V. Almașului, conglomeratele superioare din culmea Pleșului, conglomeratele de Bîrsești din Valea Putnei și conglomeratele de Brebu din Muntenia etc. Rezultă că în succesiunea miocenului sînt bine dezvoltate două niveluri cu conglomerate, unul, cel inferior, aparținînd ca vîrstă burdigalianului, conglomeratele

Tabela 1

Republica Socialistă România		*U.R.S.S.*	
Sarmaţian		Sarmaţian cu *quinqueloculina reussi* (Bogd)	
Buglovian		Sarmaţian cu *cibicides badeniesis* (D'orb)	
Tortonian	Marnele cu spirialis Orizontul cu radiolari Formaţiunea cu sare Orizontul cu tufuri şi marne Orizontul cu globigerine şi orbuline	*Tortonian*	Orizontul cu foraminifere şi spirialis Orizontul cu radiolari Orizontul cu gipsuri Orizontul cu tufuri,candorbuline, uvigeriene şi *amussium denudatum*
Helveţian	Orizontul cenuşiu Orizontul roşu Conglomeratele de Brebu în bază	*Helveţian*	Straturile de Baliţe Straturile de Stebnik
Burdigalian	Orizontul verde, straturi de Borzeşti (conglomeratele de Pietrigica în bază)	*Burdigalian*	Suita de Dobrotov-Vorota superior Conglomerate de Zagor Sloboda
Acvitanian	Formaţiunea cu sare	*Acvitanian*	Vorota inferior
Oligocen superior	Straturile de Gura Şoimului	*Oligocen superior*	Straturile de Poianiţa

de Pietricica şi echivalentele lor, iar al doilea, cel superior, aparţinînd helveţianului, conglomeratele de Brebu şi echivalentele lor.

Pe bază de paleoclimat, orizontul roşu al helveţianului, corespunzător straturilor vărgate sau straturilor de Stebnik din Ucraina Subcarpatică şi Polonia, este interpretat ca orizont reper.

Cu ajutorul reperelor stratigrafice şi în parte cu al celor paleontologice de detaliu, s-a precizat poziţia stratigrafică a celor două niveluri cu sare, unul în acvitanian, celălalt în tortonian.

Tectonic miocenul este interpretat ca aparţinînd zonei cutate împreună cu flişul şi împins peste marginea platformelor din faţă la nivelul planului de încălecare, falia pericarpatică.

Stabilirea succesiunii stratigrafice şi interpretarea tectonicii miocenului din Depresiunea precarpatică au importanţă deosebită în orientarea lucrărilor de cercetare pentru petrol, sare şi săruri de potasiu.

Cercetarea sărurilor complexe de potasiu şi magneziu din zona miocenă a Moldovei pune o serie de probleme atît pentru faza de prospecţiune şi explorare, cît şi pentru exploatarea, prepararea şi utilizarea integrală a acestor săruri. Întrucît acest obiectiv este nou pentru ţara noastră, fiecare lucrare legată de sărurile de potasiu şi magneziu reprezintă o experienţă pentru colectivele de geologi, ingineri, chimişti şi tehnicieni, antrenaţi în această muncă.

De aici izvorăşte necesitatea cunoaşterii cît mai amănunţite a specificului acestor zăcăminte, ţinînd seamă de următoarele:

a) Cercetarea trebuie orientată spre descoperirea de zăcăminte de săruri de potasiu care sînt cuprinse în masivele de sare, nu în brecia sării, ca cele descoperite pînă în prezent.

b) Orientarea cercetărilor trebuie îndreptată spre masivele de sare care se găsesc în zone cu depuneri liniştite, cum ar fi Bazinul Transilvaniei, Bazinul Maramureşului şi anumite zone din Depresiunea precarpatică.

c) Cum vîrsta formaţiunilor cu sare nu condiţionează depunerea sărurilor de potasiu, cercetarea se poate orienta spre cunoaşterea masivelor de sare atît de vîrstă acvitaniană, cît şi de vîrstă tortoniană.

d) Ţinînd seamă de faptul că nu întotdeauna sărurile de potasiu pot fi separate uşor macroscopic pe bază de granulaţie sau culoare, se recomandă ca probele rezultate din lucrările efectuate în sare să fie analizate radiometric, petrografic şi chimic.

Bibliografie

1. A t a n a s i u, I. Les facies du flysch marginal dans la partie moyenne de Carpathes Moldaves. În: An. Inst. Geol. Rom. **XXII**, Bucureşti, 1943.
2. B ă n c i l ă, I. Geologia Carpaţilor Orientali, Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1958.
3. G r i g o r a ş, N. Geologie, zăcămintele de petrol şi gaze din R.P.R. Bucureşti, Editura tehnică, 1961.
4. J o j a, T. Cercetări geologice între V. Rîşcei şi V. Agapiei. În: An. Com. Geol. **XXIV**, Bucureşti, 1962.
5. M r a z e c, L. şi T e i s s e j r e, W. Aperçu géologique sur les formations salifères. În: Moniteur du Pétrole, Bucureşti, 1902.
6. O l t e a n u, Fl. Depresiunea subcarpatică între văile Ozanei (Pîrîul Neamţului) şi Buzăului. În: An. Com. Geol., **XXXI**, Bucureşti, 1958.
7. O l t e a n u, Fl. Depresiunea subcarpatică în regiunile Solonţ şi Drăguleşti (Bacău). În: D. S. Inst. Geol. **XXXVIII** (1950–1951), Bucureşti, 1954.
8. P o p a, E. Asupra prezenţei unei gresii glauconitice cu pecteni în straturile de Cornu din Valea Mare. În: Stud. cercet. geol. Acad. R.P.R., **V**, Bucureşti, 1960.
9. P r e d a, D. M. Geologia regiunii subcarpatice din partea de sud a districtului Bacău. În: An. Inst. Geol. Rom., **VII**, Bucureşti, 1917.
10. P r e d a, D. M., V o i t e ş t i, I. P. şi G r o z e s c u, H. Clasificarea Mediteranului în România. Consideraţii generale asupra vîrstei formaţiunilor salifere în România. În: D.S. Inst. Geol. Rom. 1916, **VII** (1915–1916), Bucureşti, 1917.
11. S t o i c a, C. Straturile de Gura Şoimului. În: Rev. Univ. Parhon, nr. 22, Bucureşti, 1953.
12. V o i c u, Gh. Studiul micropaleontologic al straturilor de Cornu de pe flancul sudic al cuvetei de Slănic, între Valea Prahovei şi Valea Vîrbilăului. În: An. Inst. Com. Geol. **XXVI**, Bucureşti, 1953.
13. V o i t e ş t i, I. P. L'âge des conglomérats de Pietricica, de Gîrcina et de Pleşul. În: C.R. Ac. de sci. de Roumanie, **VII**, 1943–1945.

A. Cornea și T. Segărceanu

STUDIUL ECHILIBRULUI LA EXTRACȚIA INDIULUI CU ACIZI GRAȘI

Rezultatele lucrărilor pentru folosirea extracției lichid-lichid ca metodă pentru separarea și recuperarea metalelor din soluții apoase cu ajutorul solvenților organici sînt încurajatoare. Extracția bazată pe schimb ionic este o metodă tot mai des întîlnită în literatura de specialitate și are o perspectivă sigură în separarea și purificarea metalelor, atît a celor comune cît și a celor rare.

Ca agenți de extracție se folosesc atît acizii organici pentru extracția cu schimb de cationi [1—4], cît și bazele organice, pentru extracția cu schimb de anioni [5].

Cercetările efectuate în ultimul timp [7, 8] au căutat să demonstreze că procesele de extracție cu schimb ionic sînt procese chimice, în decursul cărora se formează complecși de hidrați sau solvați extractibili în excesul de reactiv, în care metalul este legat de « liganzi » prin grupe « chelatice » sau prin « punți ».

S-au studiat mecanismul extracției uraniului, toriului, ceriului, beriliului ș.a., cu fosfați acizi de alchil [9—11] și condițiile de separare a acestora din soluții. Literatura de specialitate indică folosirea acizilor carboxilici pentru extracția și separarea metalelor comune, mai întîi a celor bivalente, cum ar fi: Cu, Ni, Co, Zn [1, 4, 12, 16], și apoi și a celor trivalente, ca, de exemplu, Fe^{3+} [17, 18]. De asemenea, s-a studiat echilibrul extracției cu acid naftenic în benzen a Cu, Ni și Co [19], interpretîndu-se distribuția în funcție de aciditățile celor două faze și de concentrația metalelor, iar pe baza datelor experimentale s-a dedus forma complecșilor formați la extracție.

În lucrările noastre s-a urmărit determinarea echilibrului distribuției indiului între acizii grași în petrol și soluțiile sulfurice, și explicarea mecanismului de extracție pe baza legii acțiunii maselor și a distribuției la echilibru.

Lucrări experimentale

Materiale. Faza organică a constat dintr-o soluție de acizi grași în petrol lampant. S-a folosit fracțiunea $C_{12}—C_{16}$. care s-a procurat de la întreprinderea SIN-București *. Prin titrare cu NaOH alcoolic, în mediu de alcool-benzen și în prezența fenolftaleinei, acizii grași au prezentat caracteristicile din tabela 1. Densitatea s-a determinat cu picnometrul.

Tabela 1

CARACTERISTICILE REACTIVILOR

Denumirea	Acizi grași $C_{12}—C_{16}$	Petrol lampant purificat
Indicele de aciditate J_H, mg KOH/g	294	neutru
Greutatea moleculară medie, M	195	155
Densitatea (picnometrică)	0,898	0,806

S-a folosit ca diluant inert și ca purtător al agentului activ petrolul lampant, STAS 177—54, cu solubilitatea 0,07 g/l. Petrolul s-a rafinat cu H_2SO_4, s-a purificat și s-a neutralizat cu NaOH în mediu de alcool metilic, după care s-a distilat în intervalul 155—250°C o fracțiune fără miros și fără culoare.

Faza apoasă, cu conținuturi variabile de indiu în mediu de H_2SO_4, s-a adus la aceeași tărie ionică, $\mu = 0{,}742$ prin adaos de Na_2SO_4.

Modul de lucru. Echilibrul fazelor s-a realizat prin agitarea acestora în volume egale (25:25 ml) de soluții timp de o oră la 25°C, în pîlnii de separare.

Soluțiile au avut concentrația dorită de indiu și de agent de extracție, iar *p*H-ul s-a ajustat prin adaos de Na_2CO_3. Separarea fazelor s-a făcut după 20 de ore de decantare, după care s-a măsurat *p*H-ul final al fazei apoase și s-a determinat distribuția metalului între faze.

În experiențele preliminare s-a stabilit influența factorului timp asupra atingerii stării de echilibru a celor două faze, și rezultatele sînt arătate în figura 1. S-a dovedit că extracția indiului în faza organică a crescut cu timpul de agitare, și că echilibrul se stabilește la un timp de contact pînă la 10 min și un timp de separare a fazelor de 30 min. La molarități mai mari

* Fracțiunea de acizi grași $C_{12}—C_{16}$ a fost preparată de către ing. N. Duinea și ing. I. Florea de la Laboratorul de cercetări SIN, prin distilarea fracțiunii $C_5—C_{19}$ sub un vid de 10 mm col. Hg, în intervalul 170—215°C.

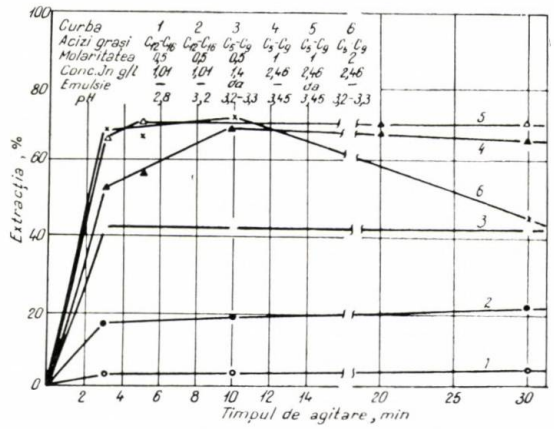


Fig. 1. Repartiția procentuală a indiului la extracția cu acizi grași în petrol lampant din soluții apoase sulfurice, 0,5 *n* (H. Na)$_2SO_4$ la 25°C, funcție de timpul de agitare.

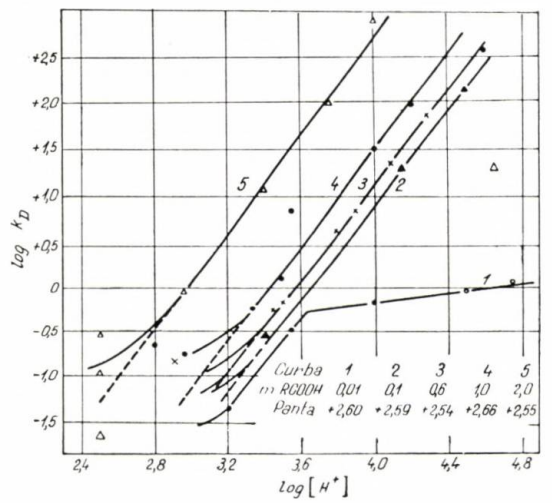


Fig. 2. Raportul distribuției indiului între acizii grași C_{12}—C_{16} în petrol lampant și soluția apoasă sulfurică (H, Na)$_2$ SO_4, de tărie ionică 0,742 și cu o concentrație inițială de 1,85 g/l indiu, funcție de aciditatea fazei apoase și de concentrația acidului gras.

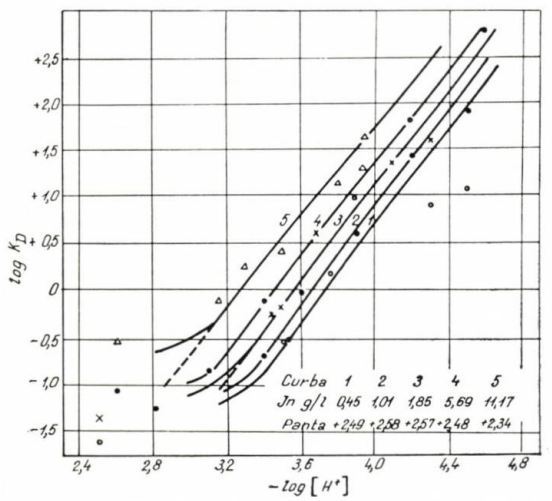


Fig. 3. Raportul distribuției indiului între acizii grași C_{12}—C_{16}, 0,6 *M* în petrol lampant și soluția apoasă sulfurică (H. Na)$_2SO_4$, de tărie ionică 0, 742, funcție de aciditatea fazei apoase și de concentrația indiului.

ale acidului gras, randamentul de extracție a scăzut la prelungirea timpului de contact, deoarece, faza organică fiind mai vîscoasă, separarea acesteia de faza apoasă nu s-a mai putut realiza în timpul stabilit de 30 min. Pe baza acestor rezultate s-a stabilit timpul de o oră care să asigure realizarea echilibrului și de 20 de ore pentru decantarea fazelor, saturate în prealabil una cu cealaltă în absența indiului.

Controlul analitic s-a efectuat prin determinarea complexometrică a In din cele două faze în prezența (1,2-piridin-azo)2-naftol, ca indicator. Indiul din faza organică s-a reextras cu soluții de H_2SO_4 1:5.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în cele ce urmează sub formă de diagrame, așa cum se folosește în practica distribuției la echilibru (fig. 2 și 3).

Interpretarea rezultatelor

Cele mai frecvente procese de extracție sînt procese chimice, în decursul cărora se formează compuși complecși de hidrați și solvați. De aceea, pentru a explica cît mai complet procesul schimbului de substanță între cele două faze se poate recurge la legile echilibrelor chimice și ale cineticii reacțiilor chimice.

Deoarece acizii carboxilici se comportă în soluțiile lor ca și acizii alchilfosforici [2, 3, 6] sau ca acizii organosulfonici [22], se presupune că în procesul de extracție după mecanismul cu schimb ionic agentul ia parte mai degrabă sub formă de dimer decît sub formă de monomer.

De aceea, este mai rațional a se reprezenta reacția de extracție în felul următor:

$$[M^{+n}]_a + \frac{m}{2}[H_2R_2]_o \rightleftharpoons [MR_n(m-n)HR]_o + n[H^+]_a \quad (1)$$

sau:

$$[M^{+n}]_a + \frac{m}{2}[M_1H_2R_2]_o \rightleftharpoons [MR_n(m-n)HR]_o + n[M_1^+]_a \quad (2)$$

Pe lîngă această reacție principală mai pot avea loc și reacții secundare la care participă și grupe OH^- sau la care solvatarea complexului este incompletă, iar solubilitatea acestuia în fază organică este mai redusă. Din ecuațiile generale se observă că echilibrul de extracție este determinat de concentrațiile reactivilor care iau parte la reacția de schimb și că acest echilibru poate fi dirijat printr-o reglare minuțioasă a *p*H-ului.

Rezultatele echilibrului s-au analizat pe baza relației distribuției [6], care după noile notații devine:

$$K_D = K_{ech.}\frac{[H_2R_2]_o^{\frac{m}{2}}}{[H^+]_a^n} \quad (3)$$

sau:

$$\log K_D = \log K_{ech.} + \frac{m}{2}\log [H_2R_2]_o + n\,p\mathrm{H} \quad (4)$$

1. Variaţia lui K_D cu aciditatea soluţiei apoase. Rezultatele experimentale ale variaţiei distribuţiei cu aciditatea fazei apoase la echilibru sînt arătate în figurile 2 şi 3. Curbele obţinute sînt linii drepte, reprezentînd relaţia distribuţiei (4). Diferenţiind ecuaţia (4) în raport cu *p*H-ul în condiţiile menţinerii constante a concentraţiei indiului (pentru a nu influenţa depăşirea produsului de solubilitate) şi a concentraţiei agentului acid, se va obţine:

$$\left(\frac{\partial \log K_D}{\partial\, p\mathrm{H}}\right)_{[H_2R_2]_o} = n \qquad (5)$$

Astfel, fiecare linie dreaptă trasată ca $\log K_D \div \log [H^+]$ în condiţiile constante menţionate are o pantă egală cu numărul moleculelor de acid gras implicate în schimbul ionic efectiv. Din tangenta la curbă s-a calculat $n = 2{,}5$.

2. Variaţia lui K_D cu concentraţia acidului gras din faza organică. În figura 2 se observă cum creşte distribuţia indiului în faza organică la acelaşi *p*H de echilibru pentru diversele molarităţi ale agentului în petrol. Deoarece relaţia dintre K_D şi *p*H este liniară, s-a urmărit variaţia *p*H-ului în funcţie de concentraţia agentului de extracţie. Cu ajutorul valorilor experimentale deduse din figura 2 s-a trasat diagrama din figura 4, pentru o valoare a extracţiei de 50%, cînd K_D are valoarea 1. În acest caz relaţia (4) devine:

$$p\mathrm{H}_{K_D=1} = -\frac{1}{n}\log K_{\mathrm{ech.}} - \frac{m}{2n}\log [H_2R_2]_o \qquad (6)$$

S-a obţinut o linie dreaptă a cărei pantă este egală cu coeficientul $m/2\,n$, şi a cărei valoare este 0,981—1,0. Dacă $n = 2{,}5$—$2{,}6$, valoarea lui m este de 5,0—5,1, ceea ce înseamnă că în procesul de extracţie şi solvatare indiul necesită 5 moli de acid gras.

3. Variaţia lui K_D cu concentraţia metalului. Rezultatele experimentale prezentate în figura 3 arată că distribuţia creşte cu concentraţia indiului la aceeaşi valoare a *p*H-ului. Creşterea distribuţiei poate fi determinată de efectul de autosalifiere prin care se depăşeşte produsul de solubilitate k_s, definit astfel:

$$k_s = [M^{+n}]_a\,[\mathrm{OH}^-]_a^n. \qquad (7)$$

Prin urmare, la creşterea concentraţiei metalului ne putem aştepta la o scădere a *p*H-ului de hidroliză, şi deci şi a *p*H-ului de extracţie. Valoarea lui k_s este însă mai uşor depăşită la creşterea concentraţiei ionilor OH^- decît a M. Creşterea lui K_D se mai poate datora fenomenului de asociere a complexului în faza organică, cînd expresia echilibrului ar avea forma:

$$[M^{+n}]_a + \frac{m}{2}[H_2R_2]_o \rightleftarrows \left[\frac{1}{x}(MR_n(m-n)RH)_x\right]_o + n\,[H^{+n}]_a. \qquad (8)$$

În ecuaţia (3) distribuţia a fost definită în felul următor:

$$K_D = \frac{[M]_o}{[M]_a} \qquad (9)$$

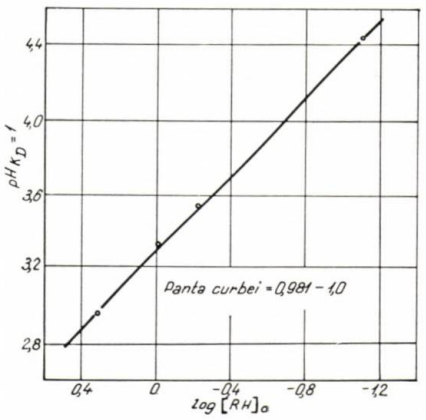


Fig. 4. Relaţia dintre *p*H-ul extracţiei la 50% a indiului şi concentraţia acidului gras în petrol lampant. Tăria ionică a soluţiei sulfurice a fost de 0,742, iar concentraţia indiului de 1,85 g/l.

presupunîndu-se că molaritatea este aceeaşi în ambele faze. În cazul în care nu se respectă această condiţie în sistemul de extracţie, valorile lui K_D vor fi mai mari atunci cînd are loc o asociere în faza organică şi mai mici cînd asocierea ionului metalic are loc în faza apoasă.

Constanta de echilibru pentru primul caz va fi dată de următoarea relaţie:

$$K_{\mathrm{ech.}} = \frac{\{[MR_n(m-n)HR]_x\}_o^{1/x}[H^+]_a}{[M^{+n}]_a\,[H_2R_2]_o^{\frac{m}{2}}} =$$

$$= \frac{\left[\frac{[M]_o}{x}\right]^{1/x}}{[M^{n+}]_a} \cdot \frac{[H^+]_a^n}{[H_2R_2]_o^{\frac{m}{2}}} \cdot \qquad (10)$$

Din valoarea coeficientului de distribuţie, redefinit pentru a ţine cont de gradul de asociere din faza organică, se deduce:

$$K_D' = \frac{\left[\frac{[M]_o}{x}\right]^{1/x}}{[M^{n+}]_a} = K_D \cdot \frac{\left[\frac{1}{x}\right]^{1/x}}{[M]_o^{\frac{x-1}{x}}} \cdot \qquad (11)$$

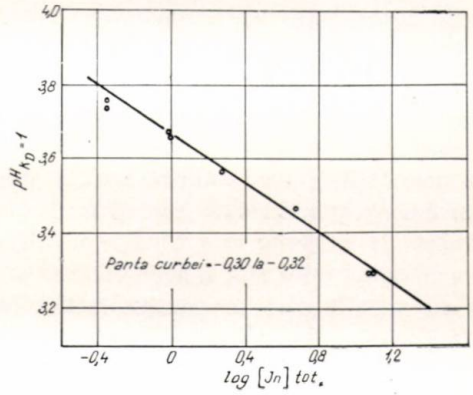


Fig. 5. Relaţia dintre *p*H-ul extracţiei la 50% a indiului şi concentraţia totală a indiului din soluţia sulfurică. Faza organică 0,6 M, acizi graşi în petrol lampant.

Combinînd ecuațiile (10) și (11) și logaritmînd se obține următoarea relație a distribuției:

$$\log K_D = \log K_{\text{ech.}} + n\text{pH} + \frac{m}{2}[H_2R_2]_o + \\ + \frac{1}{x}\log x + \frac{x-1}{x}\log [M]_o. \qquad (12)$$

Gradul de asociere va avea valoarea $\geqslant 1{,}0$. Cînd $x = 1$, ecuația (12) se reduce la ecuația (4).

Determinarea lui x s-a făcut prin reprezentarea grafică a ecuației (12) diferențiate în anumite condiții constante. Astfel, cînd extracția este de 50%, concentrația $[M]_o = [M]_{\text{tot.}}/2$, și diferențiala devine:

$$\left(\frac{\partial\, p\text{H}}{\partial \log [M]_{\text{tot.}}}\right)_{[H_2R_2]o,\, K_D = 1} = -\frac{x-1}{nx}. \qquad (13)$$

Valoarea lui x se calculează din tangenta la curba din figura 5, trasată pe baza valorii pH-ului obținut din figura 3, pentru $K_D = 1$.

În figura 5 s-au reprezentat valorile pH-ului pentru un $K_D = 1$ față de concentrația inițială de indiu, și s-a obținut o linie dreaptă a cărei pantă este $-0{,}31$ ($-0{,}30$ la concentrații mai mici și $-0{,}32$ la concentrații mai mari).

Dacă $n = 2{,}5$ valoarea lui x este cuprinsă în intervalul 4—5, ceea ce înseamnă că complexul organic este tetra- și pentametric.

Discuții

Agentul de extracție folosit a fost o fracțiune superioară de acizi grași, cu o solubilitate în apă de circa 3,79 g/l [20]. Acest lucru a permis efectuarea anlizelor de indiu în rafinat și reextract fără a oxida substanța organică. Natura hidrofobă a agentului crește cu lungimea catenei, cînd crește și tendința de unire în agregate în dizolvanți nepolari. În procesul de extracție reacția de schimb dintre agent și indiu poate avea loc fie la interfața celor două faze, fie în faza apoasă, și numai după o desfacere prealabilă a agregatelor, care de obicei se oprește la un dimer. În faza apoasă anionii acidului mineral nu iau parte la procesul de schimb și influențează puțin procesul, curbele de extracție putînd fi cel mult deplasate în funcție de natura anionilor prezenți.

Pentru a evita o variație a coeficientului de activitate și pentru a putea folosi în calcule concentrațiile în locul activităților, s-a menținut în faza apoasă o tărie ionică constantă, ajustată prin adaos de Na_2SO_4.

Echilibrul la extracție este condiționat de repartiția concomitentă între faze a acidului gras și a săpunului cu metalul care se extrage. Astfel, în faza apoasă are loc o interacțiune între cationi mai mult sau mai puțin hidratați și agenții de complexare, care vor influența relația distribuției.

Curba *1* din figura 2 reprezintă distribuția In în cazul cînd cantitatea de agent de extracție calculată pentru $m = 5$ reprezintă numai 15% din necesarul teoretic pentru extracție. Extracția procentuală a crescut normal pînă la 20%, în funcție de creșterea pH-ului, dar peste această valoare creșterea a fost lentă (curba tinde spre o valoare constantă). În sistem au apărut suspensii de hidroxid de indiu, care s-au depus în faza apoasă, și de complex de săpun de indiu incomplet solvatat, care au trecut în faza organică. Pe lîngă procesele de formare a unor specii hidratate sau solvatate, în faza apoasă mai pot avea loc procese de asociere a ionilor existenți, pentru care literatura de specialitate [15, 19] recomandă a se ține seama, prin includerea unui nou termen în relația distribuției [11].

Interacțiunile sînt mai evidente în domeniile extreme ale pH-ului, unde curbele din figurile 2 și 3 prezintă inflexiuni. La limita inferioară a pH-ului de extracție, indiul se găsește complexat cu anionii minerali sau sub formă de ion nehidrolizat, $In(H_2O)_y^{3+}$, cînd aciditatea soluției este 0,1 mol/l [23], iar la limita superioară a pH-ului predomină speciile hidratate [$In(OH)_3$ sau InO_3^{3-}] în diverse proporții. Hidroxidul de indiu este mai solubil în medii acide decît în medii bazice, ceea ce dovedește caracterul său mai bazic decît acid.

La valorile de pH din domeniul de liniaritate al curbelor s-a stabilit, din datele experimentale, că la extracție indiul participă cu valența $+2{,}5$ în loc de $+3$. Aceasta ne permite să presupunem că restul de valențe este ocupat de alte grupe anionice. Dacă anionii minerali nu sînt implicați în proces și acidul gras este dimerizat, rămîne ca posibilă participarea grupelor OH^-, așa cum s-a mai arătat [12], și în acest caz extracția ar putea decurge după următoarea reacție:

$$[In_2(OH)^{+5}]_a + 5[H_2R_2]_o \rightleftarrows \\ \rightleftharpoons \left[\frac{1}{x}(In_2(OH)R_5 \cdot 5HR)_x\right]_o + 5[H^+]_a \qquad (14)$$

în care caz x are valoarea cuprinsă între 4 și 5, după cum concentrația în In este mai mică sau mai mare decît 5 g/l. Deși acest mecanism mai trebuie verificat, se poate deduce totuși că indiul în fază apoasă este posibil să fie asociat, iar această asociere să crească în timp, cînd are loc așa-numitul proces de îmbătrînire.

Interesant este de remarcat faptul că la extracția indiului cu acizi organofosforici, care au o comportare similară în extracție [2, 3, 6], s-a găsit [21] că la extracția din mediu de acid clorhidric în funcție de concentrația agentului $n = 3$, adică reacția ar decurge stoechiometric cu trei dimeri de agent acid. În studiul extracției indiului din mediu de H_2SO_4 în funcție de aciditatea soluției apoase [6] s-a găsit un rezultat similar cu cel din cazul acizilor grași, și anume $n = 2{,}5$, ceea ce înseamnă că pantele liniilor din diagrama $p\text{H} \div \log K^D$ nu corespund cu valența $+3$ a ionului de

indiu. Ca urmare, este posibil ca extracția cu acizi organofosforici din mediu de H_2SO_4 să decurgă după același mecanism de reacție.

În felul acesta reacția ar corespunde stoechiometric pentru ambele sisteme și ar presupune hidratarea și asocierea indiului în faza apoasă. Complexul format în faza organică corespunde la formula $[In_2(OH)R_5.5HR]_x$. Observațiile și rezultatele experimentale au arătat că la extracția din soluții apoase indiul se comportă diferit de metalele bivalente, iar echilibrul se realizează mai rapid și mai puțin complicat decît în cazul Fe^{3+}, Al^{3+} și Sn^{4+}. Constanta de echilibru pentru formarea complexului dedusă din figura 4 are o valoare destul de mică ($1{,}41 \cdot 10^{-7}$), ceea ce dovedește că procesul de solvatare decurge greoi, din cauza proceselor de hidratare, disociere și asociere a speciilor indiului. Mai sînt necesare însă studii asupra structurii speciilor în care este inclus indiul, pentru a confirma rezultatele menționate.

Concluzii

S-a studiat echilibrul de distribuție a indiului între soluțiile apoase de H_2SO_4 și soluțiile organice ale acizilor grași $C_{12}-C_{16}$ (notați HR) în petrol lampant, la diverse valori ale *p*H-ului, în funcție de concentrația indiului și a agentului de extracție din soluții, și s-au stabilit următoarele:

1. Echilibrul de extracție se stabilește în 15—20 min, timp de contact al fazelor.

2. Extracția indiului în faza organică crește cu *p*H-ul soluției, cu concentrația metalului și cu concentrația agentului de extracție.

3. Mecanismul de extracție este o reacție de schimb ionic care are loc în faza apoasă sau la interfață, ca și la alți acizi carboxilici, organofosforici sau organosulfonici. Echilibrul depinde în mare măsură de concentrațiile componenților care iau parte la reacția de schimb și de *p*H-ul soluției.

4. Trasînd diagramele $\log K_D - \log [H^+]_a$ s-au obținut linii drepte, din a căror pantă s-a calculat valența de schimb a speciei indiului din faza apoasă ($n = 2{,}5$), numărul molilor de acid gras necesar extracției și solvatării speciilor ($m = 5$) și gradul de asociere a complexului extras din faza organică.

Gradul de asociere a speciilor crește cu concentrația indiului din soluții ($x = 4$ pentru o concentrație mai mică de 5 g/l și $x = 5$ pentru concentrații mai mari).

5. Complexul extras corespunde la formula: $[In_2(OH)R_5.5HR]^x$, ceea ce presupune asocierea speciilor indiului atît în faza organică cît și în faza apoasă. Numărul moleculelor de solvatare poate totuși varia în faza organică.

6. Rezultatele obținute arată posibilitatea extracției indiului din soluții, condițiile optime de operare și modul de calcul al agentului necesar pentru extracție.

Notații

H_2R_2	— acidul carboxilic dimerizat;
M^{+n}	— un ion metalic mai acid;
M_1^+	— un ion metalic mai alcalin, monovalent;
m	— numărul total de moli de acid necesar pentru reacția de schimb și pentru solvatare dintr-un complex;
K_D	— constanta de distribuție a metalului între faze;
$K_{ech.}$	— constanta de echilibru a reacțiilor de extracție;
k_s	— produsul de solubilitate al hidroxidului;
x	— numărul mediu al unităților (MR_n) din complexul polimerizat;
[ ]	— concentrații;
n	— numărul valențelor libere ale ionului metalic mai acid;
a	— rafinat sau fază apoasă;
o	— extract sau fază organică.

Bibliografie

1. Ghindin, L. M., Bobihov, P. I., Kouba, A. F., Kopp, F., Rozen, A. M., Ter-Oganesov, N. A. și Zagarskaia, N. I. Separarea metalelor prin metoda de extracție prin schimb ionic. În: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **53**, nr. 3, mart. 1958, p. 445.
2. Blake, C. A., Baes, C. F. și Brown, K. B. Extracția cu solvenți a uraniului și a altor metale cu compuși organofosforici acizi și neutri. În: Proc. 2-nd. Int. Peaceful Uses of Atomic Energy Geneva, United Nations-, **25**, 1958, p. 1 550; U.S.A. p. 289—298.
3. Baes, C. F. jr. Extracția speciilor metalice de către acizii dialchilfosforici. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1962, p. 707—720.
4. Fletcher, A. W. și Willson, J. C. Acidul naftenic ca agent de extracție lichid-lichid pentru metale. În: Bull. Inst. Min. Metals. nr. 561, mart. 1961, p. 355—366.
5. Ghindin, L. M., Bobikov, P. I. și Kauba, E. F. Extracția metalelor platinice cu amine. În: Izv. Sib. Otdeln. Akad. Nauk. SSSR, nr. 10, oct. 1961, p. 84—91.
6. Cornea, A. și Segărceanu, T. Extracția lichid-lichid a indiului și a unor metale însoțitoare folosind ca solvent acidul di-(2-etilhexil) fosforic. În: Rev. Chim. **15**, nr. 12, dec. 1964, p. 723—729.
7. Fomin, V. V. Chimia proceselor de extracție. Atomizdat, 1960.
8. Stephenson, A. T., Bannister, E. și Wilkinson, G. În: J. Chem. Soc. 1964, p. 2 538—2 541.
9. Baes, C. F., Zingara, R. A., Coleman, C, F. Extracția U(IV) din soluții de acid percloric cu HDEHP în hexan. În: J. Phys. Chem., **62**, nr. 3, mart. 1958, p. 129.
10. Preppard, D. F., Mason, G. W. și Mc. Carty, S. Extracția Th (IV) cu esterii acidului ortofosforic. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 1960, p. 198.
11. Hardy, C. J., Greenfield, B. F. și Scargil, D. Extracția Be cu esteri alchil ai acidului fosforic. În: J. Chem. Soc., ian. 1961, p. 174.
12. Ghindin, L. M., Bobikov, P. I., Kouba, E. F. și Bugaeva, A. V. Separarea metalelor prin metoda de extracție cu schimb ionic cu acizi grași sub influența alcaliilor. În: J. Neorgan. Himii. **5**, nr. 8, aug. 1960. p. 1 868—1 875.
13. West, P. W., Lyons, T. G. și Carlton, J. K. În: Anal. Chim. Acta, **6**, 1952, p. 400—405.
14. Gheliperin, N. I., Pebalk, V. L., Rozov, V. N., Assmus, M. G. și Mlanova, I. B. Purificarea prin extracție a soluțiilor de nichel de impuritățile de fier și cupru. În: Țvetn. Metal. **36**, nr. 2, febr. 1963, p. 37—42.
15. Flet, D. S. O inversare a selectivității în extracția cu solvenți. În: Nature (London) **200**, nr. 4 905, 1963, p. 465.
16. Olteanu, M., Mira, E. și Moldovan, I. Separarea metalelor comune cu ajutorul acizilor naftenici din soluțiile obținute prin lesierea cenușilor de pirită. În: Rev. Chim. **14**, nr. 6, iun. 1964, p. 315—323.
17. Iliuvieva, G. V. Aplicarea metodei de extracție în metalurgie. În: Țvetn. Metal. **36**, nr. 9, sept. 1963, p. 1—7.
18. Fletcher, A. W., Flett, D. S. și Willson, J. C. Extracția cu acid carboxilic a ionului feric. În: Bull. Instn. Min. Metall. nr. 693, aug. 1964, p. 765—777.
19. Fletcher, A. W. și Flett, D. S. Studiile echilibrului la extracția cu solvent a unor metale de tranziție cu acid naftenic. În: J. appl. Chem. **14**, nr. 8, iun. 1964, p. 250—255.
20. Ghindin, L. M., Bobikov, P. I., Kouba, E. F. și Bugaeva, A. V. Repartiția săpunurilor metalice la extracția de schimb. În: J. Neorgan. Him. **5**., nr. 10, oct. 1960, p. 2 366—2 373.
21. Kimura, Kan. Studiul extracției componenților anorganici în sistemul acid di-(2-etil-hexil)ortofosforic și acid clorhidric. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, nr. 1, ian. 1961, p. 63—68.
22. White, J. M., Tang, P. și Li, N. C. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **14**, 1960, p. 225.
23. Riabcikov, D. I., Marov, I. N. și Iao Ke-Min. Studiul formării complecșilor de indiu cu diverși complexoni prin metoda schimbului de ioni. În: J. Neorgan. Himii, **8**, nr. 3, mart. 1963, p. 641—650.

Cr. Simionescu și Svetlana Dumitrescu

Separarea pe cale electroforetică a unor produși macromoleculari naturali și sintetici

Se știe că pe cale electroforetică se realizează transportul particulelor unui sistem dispers, de exemplu al particulelor coloidale sau macromoleculare, sub acțiunea unei diferențe de potențial, spre unul din electrozi. Actualmente, electroforeza este apreciată ca un fenomen bilateral, ca și electroliza. Deosebirea constă în faptul că la electroforeză se deplasează spre unul dintre electrozi mase mari, macromoleculare, încărcate electric, și spre celălalt electrod, numai așa-numiții contraioni, iar la electroliză, în urma disocierii electrolitului în ioni prin simpla dizolvare, are loc, sub acțiunea unui cîmp electric, transportul acestora spre cei doi electrozi.

Încărcarea electrică a particulelor coloidale provine fie din disocierea grupelor lor bazice și acide funcție de *p*H-ul mediului, fie în urma adsorbției selective a ionilor din soluție de către faza solidă [1, 3].

Semnul sarcinii depinde de adsorbția relativă dintre cationi și anioni; dacă faza solidă adsoarbe mai mulți anioni, ea se încarcă negativ, și invers. Teoria se sprijină pe faptul că fenomenele electrocinetice la suprafața de contract a doi dielectrici sînt puternic influențate de schimbările naturii adsorbției care pot avea loc la suprafața fazei solide. Fiecare electrolit are o putere de adsorbție specifică ionului dat, care depinde de o serie de factori.

Un caz particular important îl prezintă apa pură, care, deși slab disociată, provoacă o electroosmoză puternică prin foarte multe diafragme solide, ceea ce poate fi explicat prin adsorbția preferențială a ionilor formați în urma autoionizării apei, precum și prin dizolvarea solidului în apă. Deoarece cele mai multe solide se încarcă negativ în raport cu apa, se admite că ionii OH sînt adsorbiți preferențial.

Teoria expusă poate fi considerată corectă pentru fenomene electrocinetice în apă și în soluții oricît de slab ionizate; ea nu poate explica, însă, sursa sarcinii electrice în cazul unei faze solide în contact cu un lichid neionizat. În aceste condiții, originea sarcinii electrice trebuie găsită în orientarea moleculelor de lichid pe suprafața sau în interiorul fazei solide. Această orientare depinde de natura celor două faze, fiind știut că un electrolit dizolvat în lichid poate mări sau scădea această sarcină prin adsorbție selectivă.

Prin faptul că particulele coloidale sînt foarte mari în comparație cu ionii obișnuiți, atmosfera ionică menționată de către sarcinile de pe suprafața acestor particule creează un strat cu o concentrație de ioni de semn contrar mai mare decît în restul soluției. Acest strat este cunoscut ca stratul electric dublu al lui Helmholtz. Sub influența mișcării dezordonate a ionilor, are loc o oarecare erodare a acestui strat, și de aceea el este considerat ca un strat dublu difuz. Particula coloidală împreună cu stratul său dublu difuz formează un sistem electrocinetic unic; mișcarea particulei nu va depinde de sarcina de pe suprafața ei propriu-zisă, ci numai de sarcina totală a întregului sistem.

De obicei, mărimea sarcinii unei particule coloidale se apreciază cu ajutorul potențialului zeta, acesta fiind prin definiție egal cu lucrul mecanic efectuat pentru transportarea unei sarcini de o unitate de la infinit pînă la suprafața exterioară a stratului solvatat care înconjoară particula [1].

Există o teorie asupra fenomenului de mișcare electroforetică în soluții libere. A.E. Alexander și P. Johnson [1] au dedus o ecuație simplă pentru particulele mici care nu conduc curentul și a căror rază este mai mică decît grosimea stratului dublu difuz. Se ia în considerare întotdeauna forma particulelor, deoarece viteza lor de mișcare în cîmpul electric este influențată de factori geometrici.

Dacă particula posedă sarcina totală Q, iar intensitatea cîmpului se notează cu E, atunci forța care determină mișcarea particulei va fi egală cu QE. Prin urmare, particula se va mișca cu o viteză a cărei mărime se determină din condiția de echilibru dintre forța electrică și rezistența de frecare a mediului în care aceasta se mișcă.

Dacă particula are o formă sferică și aplicăm legea lui Stokes, atunci:

$$QE = 6\pi\eta r v,$$

unde η este viscozitatea mediului, r — raza particulei, v — viteza. În acest caz, mobilitatea u va fi dată de relația:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{Q}{6\pi\eta r}.$$

Astfel, viteza de deplasare a particulei este determinată de dimensiunile și de sarcina ei. Alexander

și Johnson au dedus și ecuații pentru particule de forme diferite; ei au arătat că aprecierea factorilor geometrici duce numai la schimbarea coeficientului de la numitorul ecuației, adică în loc de 6 va fi 4,8 etc.

Raportul direct proporțional între mobilitatea particulelor u și sarcina Q este valabil numai la diluții extreme, infinite. Dimpotrivă, în cazul unor diluții finite, mobilitatea particulelor încărcate electric este frînată prin îngrămădirea de ioni de sarcină opusă la suprafața lor. Acest fenomen poartă denumirea de efect Debye-Hückel. Ionii de sarcină opusă tind să antreneze particula coloidală în sensul invers sensului de mișcare normal, corespunzător sarcinii sale. Prin aceasta rezultă o scădere a mobilității particulei. Eficiența în diminuarea vitezei de migrare a unui asemenea dublu strat este determinată de doi factori: de concentrația și sarcina ionilor electrolitului și de mărimea și forma particulelor coloidale. Acțiunea ionilor dintr-o soluție este dată de suma acțiunii lor parțiale $I = \Sigma CZ^2$. Jumătatea acestei sume a fost denumită forța ionică, notată cu $\mu = \frac{1}{2}\Sigma C_i Z_i^2$, în care C_i este concentrația unui anumit ion și Z_i este valența ionului.

Din studiul electroforetic al componenței proteice a serului și plasmei sanguine s-a putut trage concluzia că fracțiunile separate pe această cale se deosebesc între ele nu numai prin viteza lor de migrare în cîmpul electric, dar și printr-o serie de alte caracteristici, cum ar fi, de pildă, masa moleculară, configurația spațială și structura intimă [3].

Din literatură [1] se constată că utilizarea de către o serie de autori a tampoanelor de borat a constituit etapa cea mai importantă în elaborarea metodelor electroforetice pentru separarea hidraților de carbon și a oxicompușilor. Se știe că zaharurile și alte combinații polihidroxilice formează complecși cu acidul boric care sînt mai acizi, și de aceea au o conductibilitate mai mare decît chiar acidul boric. H. Michl [1] a arătat de asemenea că complecșii cu borați se pot forma în toate cazurile în care moleculele organice conțin două grupe OH vicinale și că, în afară de zaharuri, se pot separa și alcoolii poliatomici, polifenolii și produsele polimerizării lor, precum și flavonoidele.

Aceste considerente ne-au determinat să folosim la separarea electroforetică a polivinil alcoolului și a amidonului tamponul borat 0,05 M_1, cu un pH de 9,2. Se știe din literatură [2] că mobilitatea electroforetică a zaharurilor are valoarea maximă pentru pH = 9,2. Pentru pH-uri mai mari de 8,6 se pot folosi amestecuri de soluții de borax 0,05M și NaOH 0,1M.

K. G. Rienits [1] a efectuat separarea electroforetică a mucopolizaharidelor acide. De asemenea au fost separate amestecurile sintetice formate din acid hialuronic, sulfat de chondroitin și heparină.

Folosind aceeași metodă, Geldmacher, M. Mallinckrodt și F. May au separat galactogenul și glicogenul, iar D. L. Mould și R. L. M. Syngs au studiat pe această cale complecșii de iod ai produselor de hidroliză a amilozei.

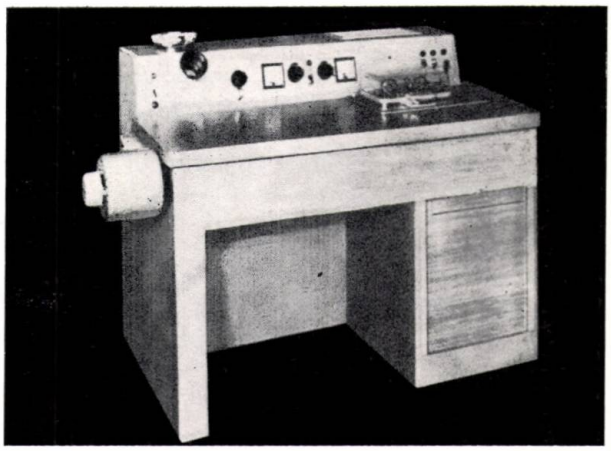


Fig. 1. Aparatul de electroforeză 35.

E. Köiw și A. Grönwall, folosind metoda electroforetică, au reușit să pună în evidență mucoproteidele și glicoproteidele din ser. În sfîrșit, H. Michl a efectuat o separare bună a manitei, glicerinei și glicolului, folosind tamponul de borat.

Toți fenolii care au grupe OH vicinale (*o*-difenolii), de exemplu pirogalolul și esterul metilic al acidului galic, prezintă aproape aceeași mobilitate electroforetică și, prin urmare, au putut fi separați de monofenoli și de alți polifenoli, dar nu și între ei [1].

L. Balhar [5] a studiat formele solubile ale ligninei cu ajutorul electroforezei libere. El a urmărit influența pH-lui asupra mobilității electroforetice și aplicarea metodei în scopuri analitice. Din rezultatele obținute se constată că pH-ul nu are nici o influență asupra mobilității electroforetice a ligninei. Mărimea suprafeței gradientului de concentrație s-a dovedit a fi proporțională cu cantitatea de lignină care trece în soluție în diferite faze ale procesului de fierbere.

Partea experimentală

În determinările noastre ne-am servit de aparatul de electroforeză 35, tip Tiselius. Aparatul funcționează după principiul electroforezei libere.

Acest aparat se deosebește de aparatele de macroelectroforeză prin aceea că volumul tubului în U este mult mai mic (1,335 ml față de 15 ml). Metoda permite să se efectueze separarea electroforetică a substanțelor macromoleculare cu o precizie de $\pm 1{,}5\%$.

Observarea și măsurarea proceselor din chiuvetă se realizează pe calea înregistrării optice, din variații ale indicelui de refracție. Metoda este cunoscută sub

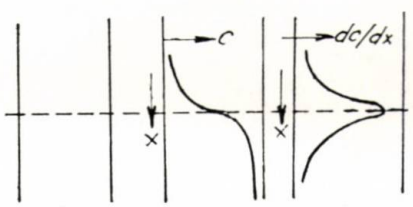


Fig. 2. Formarea benzii șliren a straturilor de separație (efectul șliren).

denumirea de metoda Schlieren și se bazează pe experiențele lui Foucault și Toepler, care au constatat că micile diferențe ale indicelui de refracție într-un mediu dat pot fi detectate pe un ecran cu striuri.

Aparatul este prevăzut cu un dispozitiv cu incluziuni (Schlieren-dispozitiv) care poate fi folosit și ca interferometru cu grilaj tip Rayleich, datorită modificărilor aduse de Philpot-Svensson. Înregistrarea se face prin dubla fotografiere pe același clișeu atît a imaginii de interferență cît și a diagramei de variație a gradientului de concentrație dc/dx (fig. 2) a fronturilor migratoare, la limita de separație, unde se produce saltul de concentrație.

Fronturile migratoare de la anod sînt ascendente, iar cele de la catod descendente. Rezultă de fapt un tablou dublu de migrare, respectiv o migrare în ramura anodică și una în ramura catodică. Alături de suprafețele-limită corespunzătoare coloidului în migrare, atît în ramura ascendentă, cît și în cea descendentă a tubului în U, apar suprafețe-limită false, determinate de variații de concentrație ale tamponului, care se suprapun pe miceliile coloidului în migrare. Aceste false frontiere dau fracțiuni ce au căpătat în literatură denumirea δ pentru ramura ascendentă și ε pentru cea descendentă.

Noi am constatat existența fracțiunilor δ, respectiv ε, atît în cazul polivinil alcoolului cît și în cazul amidonului, la care fenomenul este mai accentuat.

Aparent fenomenele din ramura anodică și cea catodică a tubului în U sînt identice. În realitate însă, există diferențe ale cîmpului electric în cele două ramuri. Aceasta determină ca una dintre limite să migreze spre o regiune cu mobilitate crescîndă, ceea ce o face mai difuză. Diferențele se pot reduce dacă tamponul în care se lucrează a fost ales cu grijă.

Pentru cazul separării electroforetice a amidonului, a polivinil alcoolului, a amestecurilor lor mecanice, ca și a ligninei, noi am obținut imagini identice în cele două ramuri, folosind tampoane adecvate. Aceasta ne-a permis să utilizăm pentru calcule atît imaginea fotografică de la anod cît și cea de la catod. Identitatea rezultatelor obținute pe cele două căi (tabela 1) este o confirmare.

Amidonul studiat se mișcă ca o masă omogenă din punct de vedere electroforetic, prezentînd o singură curbă. Imaginea anodică (fig. 3) se caracterizează prin existența fracțiunii δ, datorită variației de concentrație a tamponului.

O parte din probele de polivinil alcool au fost supuse dializei timp de 52 ore, altele timp de 86 de ore, fără a se constata vreo influență a duratei de dializă.

Pentru toate cazurile investigate, polivinil alcoolul prezintă două fracțiuni electroforetice bine distincte, dintre care prima, a cărei imagine apare de altfel mai întîi, este în proporție de 75—77%, iar a doua de 23—25%. După 15—20 min procesul electroforetic este terminat.

Polivinil alcoolul folosit a fost analizat în privința conținutului de grupe hidroxilice prin metoda tratării cu anhidridă ftalică, în prezență de piridină [6]. Titrarea potențiometrică cu soluție de NaOH 0,1 *n* stabilește că acest polivinil alcool are un conținut de grupe OH libere de 23,9 g OH pentru 100 g polimer.

Tabela 1

Nr. crt.	Natura substanței (proporția)	Anod sau catod	Durata electroforezei, min	Durata dializei, h	Durata de expunere		Tampon	*p*H-ul tamponului	Rezistența tamponului	Condiții de electroforeză	
					S, s	*I*, s				*U*, V	*I*, mA
1	PVAL *	anod	12	52	1/5	1/2	borat	9,2	200	142	2,4
2	PVAL	catod	16	52	1/5	1/2	borat	9,2	200	142	2,4
3	PVAL	anod	12	86	1/5	1/2	borat	9,2	200	142	2,4
4	PVAL	catod	13	86	1/5	1/2	borat	9,2	200	142	2,4
5	PVAL	anod	15	86	1/5	1/2	borat	9,2	200	142	2,4
6	PVAL	catod	19	86	1/5	1/2	borat	9,2	200	142	2,4
7	Amidon + PVAL (3:1)	catod	14	42	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
8	Amidon + PVAL (3:1)	anod	15	42	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
9	Amidon + PVAL (3:1)	anod	20	42	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
10	Amidon + PVAL	catod	16	48	1/2	1	borat	9,2	200	140	2,4
11	Amidon + PVAL (3:1)	catod	17	48	1/2	1	borat	9,2	200	140	2,4
12	Amidon + PVAL (3:1)	anod	19	48	1/2	1	borat	9,2	200	140	2,4
13	Amidon + PVAL (3:1)	anod	20	48	1/2	1	borat	9,2	200	140	2,4
14	Amidon + PVAL (1:3)	anod	13	46	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
15	Amidon + PVAL (1:3)	anod	15	46	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
16	Amidon + PVAL (1:3)	anod	17	46	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
17	Amidon + PVAL (1:3)	catod	16	46	1/2	1	borat	9,2	200	140	2,4
18	Amidon + PVAL (1:3)	catod	18	46	1/2	1	borat	9,2	200	140	2,4
19	Amidon + PVAL (1:3)	anod	21	46	1/2	1	borat	9,2	200	140	2,4
20	Amidon + PVAL (1:1)	anod	13	40	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
21	Amidon + PVAL (1:1)	anod	17	40	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
22	Amidon + PVAL (1:1)	catod	18	40	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
23	Amidon + PVAL (1:1)	catod	15	65	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
24	Amidon + PVAL (1:1)	anod	21	65	1/5	1/2	borat	9,2	200	140	2,4
25	PVAL vopsit	catod	8	48	1/2	1	borat	9,2	200	150	5,5
26	PVAL vopsit	catod	12	48	1/2	1	borat	9,2	200	150	5,5

* PVAL — polivinil alcool.

Același polivinil alcool supus electroforezei libere în condiții similare (tabela 1), după ce în prealabil a reacționat cu colorantul reactiv Remazol brillant orange R. R., arată că fracțiunea sa mai mică, care înainte de vopsire reprezenta 23—25%, scade după reacția cu colorantul pînă la 21,8—20%, scăderea realizîndu-se în favoarea fracțiunii mai mari. Aceasta dovedește că prin reacția colorantului cu polivinil alcoolul se schimbă reprezentarea chimică a produsului inițial.

Paralel s-a determinat conținutul în grupe OH libere ale polivinil alcoolului reacționat, prin metoda titrării potențiometrice a excesului de anhidridă ftalică nereacționată cu polimerul. Rezultatele indică o scădere a numărului de grupe OH libere de la 23,9 la 21,72%, ceea ce confirmă că vopsirea nu se face printr-un proces superficial de adsorbție, ci prin reacții chimice la gruparea alcoolică.

Este dificil de precizat ce reprezintă cele două fracțiuni de polivinil alcool separate pe cale electroforetică. S-ar putea ca una să aparțină polivinil alcoolului propriu-zis (cea mai mare), iar cea de-a doua poliacetatului de vinil nesaponificat, dar aceasta nu rezultă din datele noastre.

Folosind amestecuri de macromolecule naturale și sintetice, de exemplu amidon și polivinil alcool, în diferite proporții 3:1, 1:3, 1:1, s-au putut separa electroforetic cele două componente, după cum rezultă din tabela 1.

Se constată că de fiecare dată apar două curbe gausiene. Prima fracțiune care apare corespunde amidonului.

Probele formate din amestecul celor doi polimeri în proporție de 1:3 au fost supuse electroforezei libere în condiții similare cazului precedent (tabela 1).

Se constată că imaginea anodică prezintă trei curbe gausiene, iar cea catodică două. Aceasta din urmă este difuză, din cauza cîmpurilor electrice diferite în cele două ramuri ale tubului în U.

Pentru oxicompuși s-a stabilit că există o migrare anodică; ca atare această ramură trebuie luată în considerare.

Experiențele s-au efectuat folosind două soluții de amidon de concentrație diferită. În toate cazurile se regăsesc experimental procentele prestabilite (tabela 1).

De remarcat că cele trei curbe nu apar în ordinea de pe figură, ci în ordinea mărimii lor, și că fracțiunile de polivinil alcool intră în proporțiile care au fost găsite în cazul electroforezei polivinil alcoolului.

Experiențele au fost efectuate în aceleași condiții (tabela 1).

Imaginea anodică a prezentat fie trei, fie două curbe. Imaginea catodică a conținut întotdeauna două curbe.

Și în acest caz se regăsesc experimental procentele prestabilite, cu mici variații, care se încadrează în limitele erorilor metodei.

Tabela 2

Concentrația soluției de amidon, %	Concentrația soluției de PVAL, %	Numărul curbelor apărute	Ordinea de apariție a componentelor	Compoziția prestabilită, %	Compoziția experimentală, %
—	0,4370	2	fr. 75%, fr. 25%	—	75;25
—	0,4370	2	fr. 77%, fr. 23%	—	77;23
—	0,4370	2	fr. 75%, fr. 25%	—	75;25
—	0,4370	2	fr. 77%, fr. 23%	—	77;23
—	0,4370	2	fr. 75%, fr. 25%	—	75;25
—	0,4370	2	fr. 77%, fr. 23%	—	77;23
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	75;25	73;27
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	75;25	75;25
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	75;25	75;25
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	75;25	73;27
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	75;25	76,2;23,8
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	75;25	75;25
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	75;25	75;25
0,5370	0,4370	3	PVAL, amidon, PVAL	29;71	28,2;71,8
0,5370	0,4370	3	PVAL, amidon, PVAL	29;71	28,2;71,8
0,5370	0,4370	3	PVAL, amidon, PVAL	29;71	28,2;71,8
0,4367	0,4370	2	PVAL, amidon	25;75	25;75
0,4367	0,4370	2	PVAL, amidon	25;75	25;75
0,4367	0,4370	3	PVAL, amidon, PVAL	25;75	27;73
0,5370	0,4370	2	amidon, PVAL	55;45	54,5;45,5
0,5370	0,4370	2	amidon, PVAL	55;45	55,45
0,5370	0,4370	2	amidon, PVAL	55;45	54,5;45,5
0,4367	0,4370	2	amidon, PVAL	50;50	50;50
0,4367	0,4370	3	amidon, PVAL, PVAL	50;50	50;50
—	0,0400	2	fr. 80%, fr. 20%	—	80;20
—	0,0400	2	fr. 78,2%, fr. 21,8%	—	78,2;21,8

* PVAL — polivinil alcool.
fr. — fracțiune.

Se constată că întîi separă amidonul, şi numai după aceea polivinil alcoolul.

Pentru cazul cînd se obţin trei curbe (*a*), de remarcat că succesiunea în care ele apar nu corespunde modului în care ele se dispun în final pe clişeu. Mai întîi separă amidonul, care intră în proporţie mai mare faţă de cele două fracţiuni de polivinil alcool luate în parte, apoi fracţiunile de polivinil alcool în ordinea mărimii lor (*a*).

În sfîrşit, s-a studiat electroforetic lignina din stuf (*Phragmites communis*), în scopul stabilirii omogenităţii sale [7], în următoarele condiţii experimentale: s-a utilizat o soluţie în NaOH 0,5*n* de lignină dioxan purificată, avînd o concentraţie de 0,1125%. Dializa cu tamponul de glicinat de sodiu a durat 20 de ore, tamponul fiind format din patru părţi glicinat de sodiu 0,05*n* şi o parte NaCl 0,05*n*; tensiunea de lucru a fost de 150 V şi intensitatea curentului de 3,8 mA.

Iniţial apare o singură curbă a gradientului concentraţiei, din care se desprinde cea de-a doua. Durata electroforezei este de 10 min, după care imaginea începe să devină difuză.

Concluzii

a) Sub aspect electroforetic, amidonul se comportă ca un produs omogen, oferind o singură curbă, fapt care dovedeşte că aspectul polidispersităţii sale nu poate fi sesizat.

b) Polivinil alcoolul, deşi nu este un polielectrolit, formează în prezenţa tamponului de borat un complex puternic acid. El prezintă două fracţiuni electroforetice, bine definite, care se află într-un raport determinat, funcţie de procentul grupelor hidroxilice libere.

c) Polimerii cu aceleaşi grupe funcţionale se pot separa electroforetic, folosind tampon comun. Amestecuri mecanice de polimeri în raporturi prestabilite au fost separate cantitativ pe cale electroforetică.

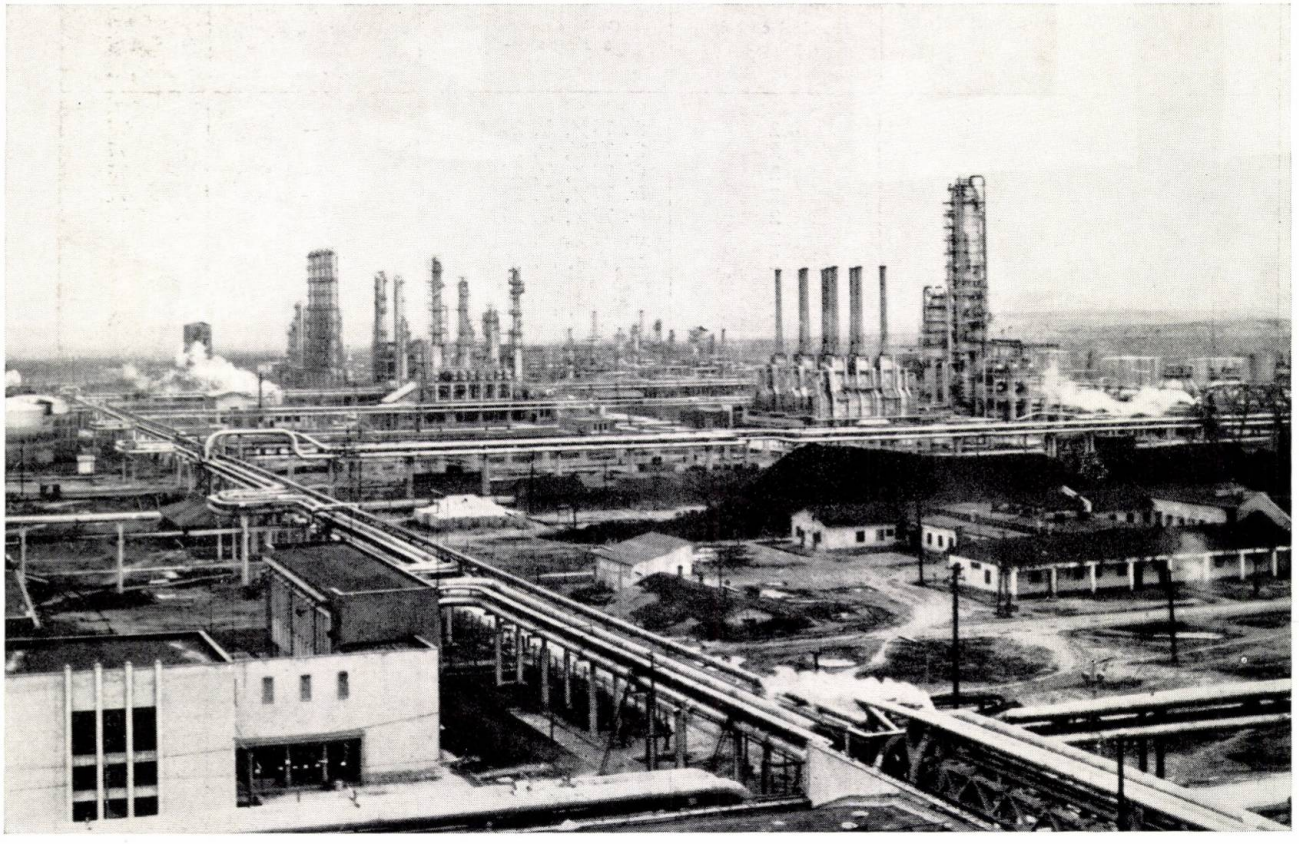
d) Atît la polivinil alcool, cît şi la amestecuri mecanice de amidon şi de polivinil alcool, curbele electroforetice apar în ordinea mărimii lor.

e) În sfîrşit este interesant de remarcat că pentru lignina din stuf s-au obţinut două curbe, evidenţiind existenţa a două componente în proporţii egale.

Bibliografie

1. Lederer, M. An introduction to paper electrophoresis and related methods, Amsterdam Houston London, New York, 1955.
2. Büchner, M. Moderne chemische Methoden in der Klinik, unter besonderer Berücksichtigung physikalisch-chemischer Analysenverfahren, VEB Georg Thieme, Leipzig, 1961.
3. Idu, S. M. şi Cîmpeanu, S. Electroforeza tehnică şi clinică, Bucureşti, Editura medicală, 1957.
4. Tilenschi, S. Chimie coloidală, Bucureşti, Editura tehnică, 1964.
5. Balhar, L. În: Sborník výskumných prác z odborn celulózy a papiera, zväzok, 9, 1964, p. 117.
6. Kasterina, T. N. şi Kalinina, L. S. Himiceskie metodî isledovaniia sinteticeskih smol i plasticeskih mas, Goshimizdat Moscova, 1963.
7. Simionescu, C. şi Anton, I. În: Das Papier, **19**, nr. 4, 1965, p. 150–158.

Institutul politehnic-Iaşi
Catedra de macromolecule naturale şi sintetice



Un aspect de la Complexul petrochimic—Brazi.

Antoaneta Suceveanu şi Cristina Fordea

CONSIDERAŢII TEORETICE ASUPRA FABRICĂRII ACETALDEHIDEI PRIN OXIDAREA DIRECTĂ A ETENEI

Dezvoltarea industriei organice de sinteză şi a petrochimiei a determinat cereri de cantităţi mari de acetaldehidă pe piaţa mondială, utilizată cu deosebire pentru producţia acidului acetic, necesar fabricării acetatului de vinil.

Pînă în anul 1960, problema se considera rezolvată astfel: în Europa, unde nu exista un excedent petrolier, se folosea pe scară largă procedeul Cucerov (hidratarea acetilenei în prezenţa sărurilor de mercur), utilizînd ca materie primă acetilena provenită din metan sau carbid; în S.U.A., care dispuneau de o mare rezervă de gaze de cracare, se utiliza şi reacţia de hidratare a etenei şi apoi de oxidare succesivă a alcoolului etilic format intermediar.

Fără a intra în detaliile acestor procedee, vom aminti că dificultăţile primei variante sînt legate atît de inconvenientul manipulării unor produşi explozibili sau toxici, cît şi de o puternică coroziune a aparaturii, în timp ce varianta a doua nu este în întregime satisfăcătoare, datorită necesităţii de a concentra alcoolul înainte de a-l oxida.

Aceasta explică de ce apariţia unui nou procedeu de fabricare a acetaldehidei, bazat pe reacţia de oxidare directă a etenei în prezenţa sărurilor de paladiu, a cîştigat repede teren, şi de ce de la comunicarea primelor rezultate din anul 1959 [1] au trecut numai cîteva luni pînă la transpunerea lui industrială, pentru ca în prezent să fie construite peste 10 asemenea instalaţii în întreaga lume. Acest procedeu, cunoscut sub numele de procedeul Wacker [2], descoperit şi pus la punct de J. Smidt şi colaboratorii de la Consortium für Electrochemische Industrie GMBH [3, 4, 5] şi realizat industrial de Wackerchemie şi Farbwerke Hoechst, suplineşte lipsurile semnalate, producînd, la o conversie şi o selectivitate aproape totale, o acetaldehidă de puritate comparabilă cu cea obţinută prin hidratarea acetilenei. Mai mult, procedeul poate utiliza materii prime din surse variate, iar preţul de cost al acetaldehidei rămîne inferior celei obţinute prin primele două procedee.

Este interesant de menţionat că reacţia de oxidare directă a etenei la acetaldehidă, în prezenţa sărurilor de paladiu, nu este o descoperire recentă. Ea este citată de F. C. Phillips în 1894 [6], cu ocazia unor studii de oxidare a hidrocarburilor inferioare, printre care şi a etenei, pe azbest platinat, platinat paladiat sau în soluţii de $PdCl_2$, cînd semnalează formarea unui depozit brun de Pd metalic, o dată cu degajare de acetaldehidă.

În 1933, S. C. Ogburn şi W. C. Brostow [7] indică reacţia $PdCl_2$ cu etena ca o metodă cantitativă de dozare şi de separare a Pd de celelalte metale platinice, iar, ulterior, J. S. Anderson [8, 9] semnalează formarea acetaldehidei la hidroliza sării lui Zeise $(PtCl_3.C_2H_4)K$.

În 1938, M. S. Kharasch, R. C. Seyler şi F. R. Mayo [10] menţionează imposibilitatea obţinerii unui complex π (etenă-$PdCl_2$) prin interacţiunea directă a celor doi reactanţi, datorită puternicei tendinţe de hidroliză a complexului, cu depunere de Pd metalic. Compuşii analogi din seria Pt (etenă-$PtCl_2$) fuseseră mult anterior sintetizaţi [11] chiar şi prin interacţiune directă [12].

Abia în 1960, Mac Nevin şi S. A. Giddings [13] realizează sinteza directă a complexului π (etenă-$PdCl_2$), prin barbotarea etenei într-o suspensie de $PdCl_2$ în benzen, inhibînd astfel reacţia de hidroliză a complexului respectiv de formare a CH_3CHO.

În toate lucrările citate, prepararea acetaldehidei nu a constituit un obiectiv, deoarece, probabil, nu a părut atractivă ideia de a realiza această sinteză cu consumul sării unui metal nobil. În acelaşi timp, independent de reacţia de oxidare a etenei pe Pd, au fost găsite confirmări mult anterioare şi pentru reacţia de dizolvare a Pd de către oxigen în soluţii clorhidrice [14].

Meritul lui J. Smidt este acela de a fi întrezărit posibilitatea unei utilizări raţionale a reacţiei de oxidare directă a etenei în prezenţa $PdCl_2$, în scopul fabricării acetaldehidei pe scară largă, în condiţia asocierii ei cu o reacţie convenabilă de regenerare a soluţiei de metal nobil.

Descrierea procesului de oxidare directă a etenei la acetaldehidă

Reacţia care stă la baza procedeului Wacker este, în mod global, o oxidare directă a etenei la acetaldehidă:

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3-CHO\ (g) + 52\ kcal$$

Ea se petrece selectiv în această direcție numai în prezența sărurilor de Pd, în mediu apos:

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

(reacția carbonil).

Reacția decurge stoechiometric, cu depunerea cantitativă a Pd. Reintroducerea metalului în circuit presupune oxidarea lui la combinația inițială:

$$Pd + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow PdCl_2 + H_2O$$

(reacția de oxidare metalică).

Din acest moment, se poate vorbi de un proces catalitic realizat prin intermediul soluției apoase de $PdCl_2$, care se regăsește final netransformată.

Deși reacția apare drept o reacție de oxidare a etenei, acetaldehida se formează în urma hidrolizei complete a unui complex π instabil, format între C_2H_4 și $PdCl_2$, în timp ce reacția efectivă de oxidare are loc asupra paladiului metalic, prin intermediul unui agent de transfer de oxigen cu un mare potențial redox.

Succesiunea inițială a etapelor este următoarea:

Reacția carbonil

Formarea unui complex π etenă-$PdCl_2$:

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 \rightarrow (C_2H_4 \cdot PdCl_2) \quad (I)$$

Hidroliza complexului π:

$$(C_2H_4 \cdot PdCl_2) + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl \quad (II)$$

Reacția de oxidare metalică

Oxidarea Pd la $PdCl_2$, cu agent de transfer:

$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl \quad (III)$$

Reoxidarea agentului de transfer:

$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O \quad (IV)$$

După felul cum se conduce procesul, reacția carbonil și oxidarea metalică pot decurge succesiv sau concomitent. Transpunerea industrială a primei modalități constituie procedeul de oxidare a etenei la acetaldehidă în două trepte, cu aer, iar a celei de-a doua modalități — procedeul de oxidare a etenei într-o singură treaptă, cu oxigen. Utilizarea uneia dintre cele două variante posibile se face în funcție de condițiile locale respective.

Pentru o vedere de ansamblu asupra acestui procedeu industrial, se dă în continuare schema tehnologică, sumară, a procedeelor și caracteristicile fiecărei variante în parte [2, 15, 16].

Procedeul într-o singură treaptă

Conversia etenei și cea a oxigenului cu catalizatorul lichid au loc simultan, într-un singur reactor.

Acest procedeu cuprinde următoarele trepte tehnologice: *a)* sinteza; *b)* obținerea aldehidei pure; *c)* prelucrarea gazelor reziduale; *d)* regenerarea catalizatorului.

Reacția are loc la temperatura de 120—130°C și presiunea de 3 atm, prin barbotarea unui curent de etenă și oxigen într-un reactor de presiune *1*, care conține soluția de catalizator formată din $CuCl_2$—$CuCl$—HCl—$PdCl_2$. Gazele de reacție, împreună cu soluția de catalizator antrenată, trec într-un separator *2*, unde faza lichidă este recirculată în reactor,

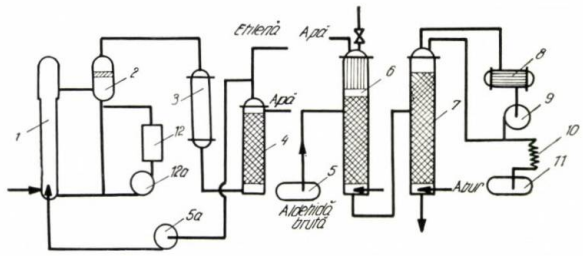


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației într-o singură treaptă: *1* — reactor de presiune; *2* — vas separare; *3* — răcitor; *4* — coloană de separare; *5* — rezervor pentru aldehida brută; *5a* — suflantă pentru recircularea gazelor; *6* — coloană de distilare extractivă; *7* — coloană de purificare; *8* — condensator; *9* — pompă; *10* — răcitor final; *11* — rezervor aldehidă pură; *12* — regenerator de contacte; *12a* — pompă.

iar gazele sînt trecute la turnul de răcire *3*. Aici, aldehida acetică, etena, vaporii de apă și gazele reziduale sînt răcite și condensate parțial. Gazele necondensate trec apoi în scruberul *4*. Fluxul produșilor de vîrf, bogați în etenă nereacționată, este comprimat și reintrodus în circuit, după ce o cantitate minimă din acest gaz este evacuat la ardere, pentru a împiedica acumularea gazelor inerte din sistem (cantități mici de N_2 prezente în O_2). Soluția de acetaldehidă brută (8—10%) din scruber trece în rezervorul *5* și apoi, succesiv, în coloana de stripare *6* și de destindere *7*. Rezultă o acetaldehidă de puritate 99,9%.

Degradarea lentă a soluției de catalizator duce la formarea unor mici cantități de oxalat de cupru. Din acest motiv, instalația cuprinde și un regenerator termic *12*, în care se trimite un flux lateral continuu de catalizator.

Randamentul procedeului raportat la etena introdusă este de 92,4% aldehidă acetică. Ținînd seamă de faptul că: 0,5% se recuperează ca acid carbonic; 2% ca acid acetic; 0,5% compuși cloruranți și 2,5% gaze reziduale prelucrabile, randamentul final este de 94,5%.

Din cauza pericolului de explozii și incendii, instalația se proiectează pentru a rezista la presiuni de opt ori mai mari decît cea de regim. Concentrația de O_2 este controlată în mod constant și menținută sub limita de explozie de 9%; cînd se apropie de această limită, un sistem automat întrerupe reacția și introduce azot la 21 atm pentru purjarea gazelor de reacție în atmosferă.

Procedeul în două trepte

Conversia etenei are loc într-un reactor, separat de conversia O_2, care se petrece într-un reactor de oxidare. Procesul comportă următoarele trepte tehnologice principale: *a)* sinteza; *b)* obținerea aldehidei pure; *c)* regenerarae catalizatorului.

Fazele reprezentate prin ecuațiile (I), (II), (III) se desfășoară în reactorul *1*, la o temperatură de 100—110°C și la o presiune de 10—11 atm, în timp ce reacția (IV) are loc într-un reactor de oxidare *2*, în aceleași condiții de temperatură și presiune. Drept agent oxidant se folosește de obicei aerul, dar se poate utiliza și O_2. Soluția de catalizator este circulată prin reactorul de reacție și cel de oxidare și prin coloana de detentă *4*, cu ajutorul unei pompe *3*. La oxidarea catalizatorului, oxigenul din aer se consumă într-o asemenea măsură, încît aerul de evacuare, separat

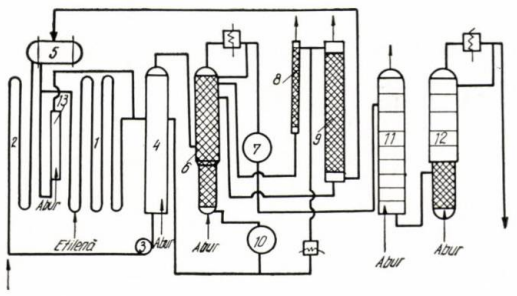


Fig. 2. Schema tehnologică a instalației în două trepte:
1 — reactor de reacție: *2* — reactor de oxidare; *3* — pompă; *4* — coloană detentă; *5* — separator; *6* — coloană distilare pentru aldehida pură; *7* — rezervor intermediar pentru aldehida brută; *8* — coloană spălare pentru gazele de evacuare; *9* — coloană spălare pentru aerul de evacuare; *10* — rezervor pentru reziduul din partea inferioară a coloanei; *11* — coloană de degazificare; *12* — coloană de purificare; *13* —regenerarea catalizatorului.

în separatorul *5* și purificat în coloana de spălare *9*, poate fi folosit drept gaz de protecție.

Conversia unei etene de puritate 99% este de 99,5% la o trecere. Aldehida acetică, separată după detentă de soluția de catalizator, distilă în coloana *6*, datorită căldurii de reacție înmagazinate, și apoi produsul brut 60—90% trece la rezervorul intermediar *7*. Gazele de evacuare de la reacție și distilare brută sînt spălate în coloana *8* pînă ce nu mai conțin aldehidă. Efluentul separat la partea inferioară a coloanei de distilare este colectat în rezervorul *10* și recirculat în catalizatorul lichid, pentru menținerea unei concentrații constante.

Aldehida acetică de 60—90%, colectată în *7* trece la degazificare, *11*, și apoi la distilarea finală *12*.

Oxalatul de cupru format în soluția de catalizator, printr-o reacție secundară, este descompus în flux continuu într-o coloană de regenerare *13* și apoi este reintrodus în circuit.

În cazul folosirii unei etene de puritate 99%, randamentul în acetaldehidă este de 95% față de teoretic: 0,5% etenă nereacționată este evacuată o dată cu gazele reziduale sau recuperată sub formă de acid acetic (1—1,5%), de bioxid de carbon (1—1,5%) sau de compuși cloruranți (1%).

În ambele instalații descrise, protecția împotriva coroziunii extrem de puternice a soluției catalitice s-a realizat utilizînd căptușeli de cauciuc prevăzute cu, cărămidă antiacidă, oțel inoxidabil sau titan (pentru conductele mici).

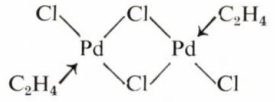
Considerații teoretice asupra complecșilor π, $PdCl_2$-etenă

Deoarece formarea și hidroliza complexului π $PdCl_2$-etenă sînt etapele fundamentale ale procesului catalitic, sînt necesare cîteva precizări asupra naturii acestui complex, condițiilor sale de formare și proprietăților lui.

Etena formează complecși cu următoarele materiale tranziționale vecine în sistemul periodic: Cu(I), Ag(I), Ru(I), Pd(II), Pt(II).

Se admite că legătura metal-alchenă se face prin electronii π ai dublei legături, de unde numele de complecși π dat acestor combinații. Este probabil că la această legătură contribuie și orbitalii *d* ai metalului (legătura π folosind un orbital hibrid *dp*).

Din studiul greutății moleculare [10] și al difracției de raze X, efectuat de J. N. Dempsey și N. C. Baenziger [17] pe complexul solid, s-a stabilit că complexul este un dimer, atomii de Pd sînt legați printr-o punte de doi atomi de clor, și grupele etilen sînt atașate la atomii de Pd în poziția *trans*. Diagrama densităților de electroni a arătat că axa moleculei de etenă este perpendiculară pe planul dimerului, iar centrul dublei legături etilenice este în planul dimerului. Aceasta corespunde cu formularea schematică:



(V)

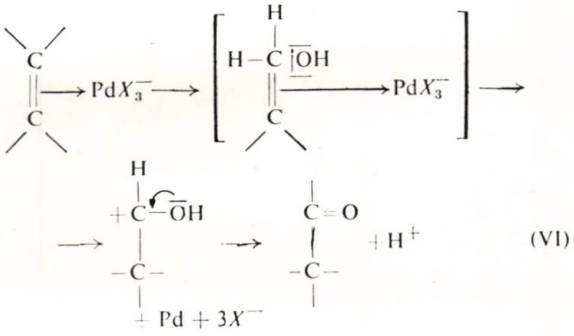
confirmată în 1960 prin spectroscopie în UV și IR [18]. Se precizează, de asemenea, spectrul perturbat al dublei legături etenice în această combinație.

Spre deosebire de analogii cu Pt, complexul $PdCl_2$-etenă este mai instabil. Hidroliza acestui complex, cu depunerea Pd și formarea CH_3CHO, indică însemnătatea esențială a polarizării legăturii C—H sub acțiunea atomului central; aceasta explică instabilitatea crescîndă a complecșilor de Pd față de cei de Pt, ca rezultat al razei ionice mai mici a Pd și a capacității mai mici de cedare în interacțiunea dată a electronilor $4d$ ai Pd, comparativ cu electronii $5d$ ai Pt.

Această reacționabilitate deosebită a complecșilor π, $PdCl_2$-etenă a suscitat un viu interes teoretic. S-au inițiat lucrări referitoare la comportarea complexului în diverse medii, în special în mediul apos, în vederea precizării etapelor tranziționale limitative și a mecanismului de reacție implicat. Astfel de cercetări au fost elaborate de J. Smidt [1, 3, 4, 5], I. I. Moiseev [19, 20, 21], K. I. Matveev [22, 23], K. Teramoto [24].

În lucrările amintite se menționează marea instabilitate a complexului, chiar la urme de umiditate, reacția de hidroliză fiind complet inhibată în medii puternic protonare.

Cercetări mai vechi, elaborate de J. Chatt și L. A. Duncanson [25], emit ipoteza formării alcoolului etilic ca stadiu intermediar în sinteza acetaldehidei. Lucrările ulterioare ale lui I. R. Joy și M. Z. Orchin [26] infirmă această ipoteză. J. Smidt [3—5] caracterizează reacția de hidroliză a complexului $PdCl_2$-etenă printr-un atac nucleofil al OH^- asupra etenei, cu eliminarea unui ion hidruăl din OH^-, conform schemei:



(VI)

Oxigenul necesar oxidării olefinei este deci furnizat de apa din mediul de reacție, aldehida păstrînd cei patru atomi de hidrogen ai olefinei.

Studiile cinetice ale lui Moiseev [19—21] pledează pentru o suită de stadii intermediare ale

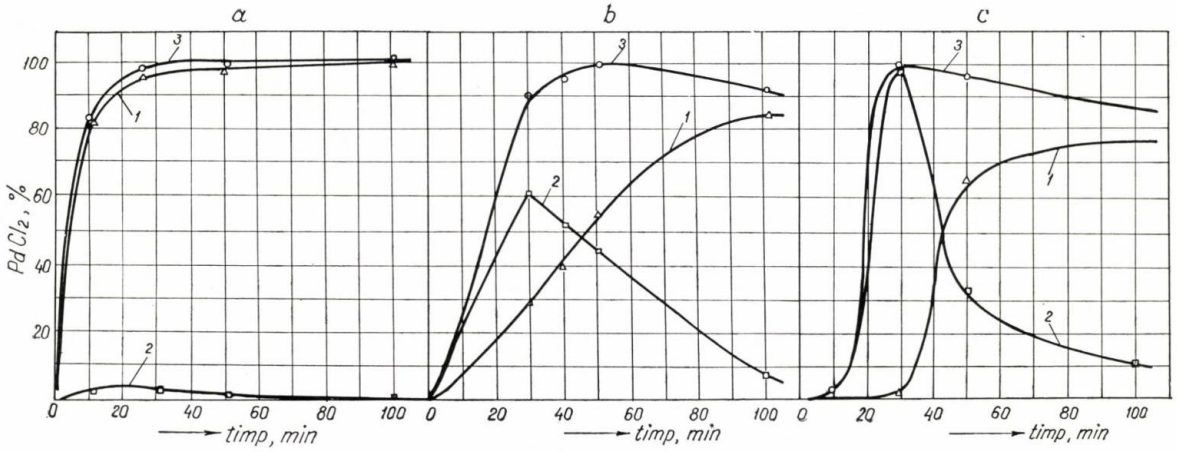
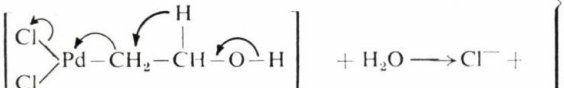


Fig. 3. Variația $PdCl_2$ în funcție de timp, la 95°C:
a — sistem I; *b* — sistem II; *c* — sistem III; *1* — $PdCl_2$ corespunzător complexului II hidrolizat; *2* — $PdCl_2$ corespunzător complexului II nehidrolizat; *3* — $PdCl_2$ total transformat.

complexului π, care se izomerizează în final la o combinație metal-organică de tipul ($Cl_2PdCH_2CH_2OH$); la aceasta are loc adiția ireversibilă a apei:

$$C_2H_4 + PdCl_4^{2-} \longrightarrow C_2H_4PdCl_3^- + Cl^- \quad (a)$$
$$C_2H_4PdCl_3^- + H_2O \longrightarrow C_2H_4PdCl_2OH_2 + Cl^- \quad (b)$$
$$C_2H_4PdCl_2OH_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_4PdCl_2OH^- + H_3O^+ \quad (c)$$
$$C_2H_4PdCl_2OH^- \longrightarrow Cl_2PdCH_2CH_2OH^- \quad (d)$$

(VII)



$$+ H_2O \longrightarrow Cl^- + PdCl^- + CH_3CHO + H_3O^+ \quad (e)$$

Se consideră că stadiul (*e*) ar putea avea loc prin intermediul alcoolului vinilic sau al unui complex activ ciclopentenic.

În condițiile de reacție efectuate de cercetătorii amintiți nu se menționează identificarea și izolarea complexului π, $PdCl_2$-etenă; de asemenea, nu există date asupra stabilității sale în mediu apos și nici asupra bilanțului general al transformării $PdCl_2$.

În studiile efectuate de I. V. Nicolescu și colaboratorii [27], s-au obținut informații suplimentare asupra etapelor de formare și de hidroliză a complexului π, $PdCl_2$-etenă, rezultat în condițiile de utilizare a unor sisteme catalitice industriale [28]. În acest scop s-a căutat să se pună în evidență existența complexului π în mediul reactant și să se stabilească raportul cantitativ dintre complexul etenic hidrolizat și cel nehidrolizat, în funcție de anumiți parametri (temperatură, timp, compoziția catalizatorilor), cu precizarea influenței factorilor de frînare.

S-au utilizat trei sisteme catalitice, într-un interval de temperatură de la 10 la 95°C și la un timp de reacție între 10 și 100 min.

Sistemul I: Sol. $PdCl_2$(2,86%) și (4,76%); $[Cl^-] = 2{,}26$ și 3,77%; $[Cl^-]/[PdCl_2] = 0{,}79$.

Sistemul II: Sol. $PdCl_2$(4,76%) + $CuCl_2$ (22%); $[Cl^-] = 13{,}28\%$; $[Cl^-]/[PdCl_2] = 2{,}92$.

Sistemul III: Sol. $PdCl_2$ (0,5%) + $CuCl_2$ (3,95%) + $FeCl_3$ (1,45%); $[Cl^-] = 4{,}43\%$; $[Cl^-]/[PdCl_2] = 8{,}83$.

Metoda folosită constă în efectuarea experienței într-un asemenea domeniu al concentrației componentelor catalitice, care să permită acumularea în mediul de reacție a complexului π nehidrolizat, într-o cantitate decelabilă, alături de complexul π hidrolizat. Deoarece complexul π hidrolizat este redus total și stoechiometric la Pd metalic, filtrarea în condiții speciale a soluției reacționate permite separarea cantitativă a complexului π hidrolizat și nehidrolizat. Prin efectuarea ulterioară a hidrolizei și a complexului π nehidrolizat (rămas în soluție) și dozarea atît a Pd corespunzător formelor hidrolizate și nehidrolizate, cît și a Pd nereacționat, se obține bilanțul general al componentei catalitic active, ca un control direct al desfășurării reacției.

Izotermele obținute în cadrul sistemului I au indicat o creștere neînsemnată a acumulării complexului π nehidrolizat în funcție de concentrația $[Cl^-]$, condițiile optime de frînare fiind pentru ambele cazuri $t = 10$°C și timpul între 10 și 30 min.

Cunoscută fiind totuși acțiunea de frînare a $[Cl^-]$ asupra reacției de hidroliză a complexului π, s-a considerat că studierea acestei influențe sub forma raportului $[Cl^-]/[PdCl_2]$ ar reflecta o interacțiune mai aproape de cazul real.

Rezultatele prezentate în figura 3 (*a*, *b*, *c*) indică existența unei dependențe de această natură. Stabilitatea complexului π nehidrolizat crește net de la sistemul I la sistemul III, cu un maximum la 30 min.

Diagrama din figura 4 precizează o covariație între complexul etenic hidrolizat și cel nehidrolizat în funcție de raportul $[Cl^-]/[PdCl_2]$, pentru timpul optim de acumulare a complexului nehidrolizat, la temperatura de 95°C.

Se constată că, spre valori ale raportului $[Cl^-]/[PdCl_2] < 1$, echilibrul disocierii hidrolitice este cantitativ deplasat spre formare de CH_3CHO, în timp ce domeniul de stabilitate al complexului π nehidrolizat este determinat de valori $[Cl^-]/[PdCl_2] > 9$. Aceste observații fac să se considere că perioada de început a procesului este dominată de echilibrul formării complexului în mediul acid printr-o substituire a liganzilor Pd, conform schemei:

$$PdCl_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows \begin{bmatrix} PdCl_2(OH) \\ H_2O \end{bmatrix}^- \overset{C_2H_4}{\rightleftarrows}$$

$$\underset{(I)}{\begin{bmatrix} PdCl_2(OH) \\ C_2H_4 \end{bmatrix}^-} + H_2O \qquad + 2Cl^- + H^+ \qquad (VIII)$$

Acumularea produsului (I) în sistem se face pînă la o concentrație critică de echilibru, caracteristică sistemului, după care începe hidroliza. Aceasta este

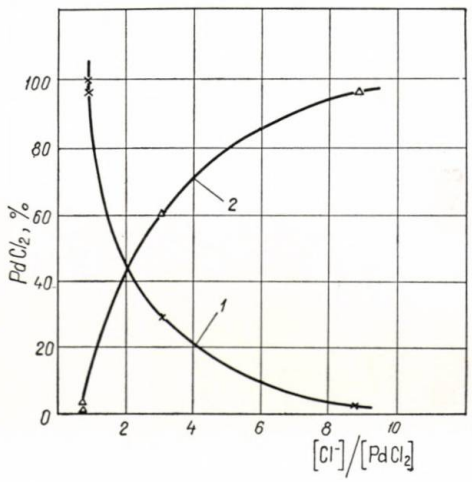


Fig. 4. Variația $PdCl_2$ în funcție de valoarea raportului $[Cl^-]/[PdCl_2]$:
1 — $PdCl_2$ corespunzător complexului II hidrolizat; *2* — $PdCl_2$ corespunzător complexului II nehidrolizat.

determinată de o rearanjare electronică în complex, care duce la o adiție nucleofilă a ligandului OH^- al Pd la carbonul olefinei, ca o consecință a existenței legăturii metal-olefină. În continuare, mecanismul se desfășoară conform schemei propuse de J. S m i d t.

Considerații termodinamice și cinetice asupra procesului de oxidare directă

Procesul oxidării etenei este exoterm, iar efectul termic $C_2H_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3CHO$, $\Delta H = 31$ kcal/mol aproape nu depinde de temperatură ($\Delta C_{p\ 298°K} = 1$ kcal/mol. grad). Calculul energiei libere între 27 și 127°C indică reversibilitatea reacției în aceste condiții. Aprecieri termodinamice asupra unor faze ale procesului au fost făcute de M a t v e e v și colaboratorii [22, 23]. Acesta constată că pentru deplasarea spre dreapta a reacției (III), transcrisă sub forma:

$$Pd^0 + 2Cu^{2+} + 8Cl \rightleftarrows PdCl_4^{2-} + 2CuCl_2^-, \qquad (IX)$$

trebuie îndeplinită condiția:

$$\Delta E_T = E_{Cu} - E_{Pd} \geqslant 0$$

Explicitînd această reacție în funcție de raportul $[CuCl_2^-]/[Cu] = \alpha$ și operînd transformări, se ajunge la relația:

$$(1-\alpha)^2 \left\{ [Cl] - 2\alpha [Cu] \right\}^8 \geqslant e^{-\frac{F\Delta F_T^0}{RT}} \qquad (X)$$

care definește raportul α ca un parametru ce determină stabilitatea soluției de contact. Aceasta duce la concluzia că limita inferioară a concentrației $[Cl^-] = 0{,}8$ mol/l, iar domeniul de temperatură utilizabil pînă la $\sim 130°C$.

Formarea complexului π (I) este o reacție de echilibru. Clorura de paladiu, existentă în soluție sub formă de complex cloroaquo sau clorohidroxo, absoarbe olefina, conform ecuației:

$$[PdCl_2(OH)H_2O]^- + C_2H_4 \rightleftarrows \left[\begin{matrix} PdCl_2(OH)C_2H_4 \\ H_2O \end{matrix}\right]^- \qquad (XI)$$

Acest echilibru este puternic afectat de substanțele care au o mai mare afinitate pentru Pt(II) decît ^-OH sau H_2O, deoarece ele pot înlocui ^-OH sau H_2O din complexul inițial, făcînd schimbul cu olefina mai dificil. Este cazul halogenilor ($F < Cl < Br < J$), care deplasează echilibrul în direcția disocierii complexului etenic; anioni ca SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^- nu interferă cu olefina la concentrații mai mici. Acest echilibru de complecși sau de substituție a liganzilor, formulat prin ecuația:

$$[PdCl_4]^{--} + C_2H_4 \rightleftarrows [PdCl_3 \cdot C_2H_4]^- + Cl^-, \qquad (XII)$$

este exemplificat în figura 5.

Reacția de hidroliză este ireversibilă:

$$[PdCl_3 \cdot C_2H_4]^- + H_2O \rightarrow C_2H_4O + Pd + 3Cl^- + 2H \qquad (XIII)$$

Temperatura deplasează echilibrul formării complexului spre stînga (ecuația XI), dar mărește viteza reacției de hidroliză (ecuația XIII).

Se constată că echilibrul formării și descompunerii complexului este dominat de concurența a două efecte de întîrziere, a Cl^-, care micșorează concentrația complexului, și a H^+, care reduce viteza sa de hidroliză. Figura 6 demonstrează suprapunerea celor două efecte inhibitoare, pentru comparare fiind dat și efectul NaCl.

Considerațiile menționate sînt valabile pentru cazul cînd reacția nu decurge în prezența unor substanțe oxidative pentru paladiu, cu alte cuvinte, cînd procesul se limitează la cele două stadii anumite. În aceste condiții, la temperaturi inferioare, viteza

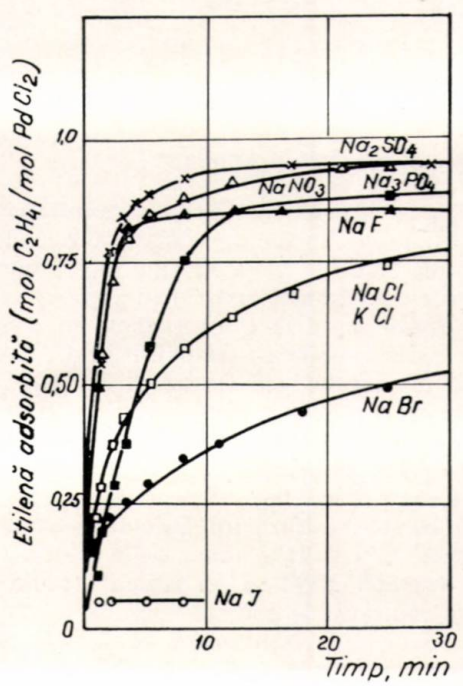


Fig. 5. Absorbția etilenei în soluție de $PdCl_2$ (0,1 mol) în funcție de natura adaosurilor alcaline (0,4 *n*), temperatura = 20°C.

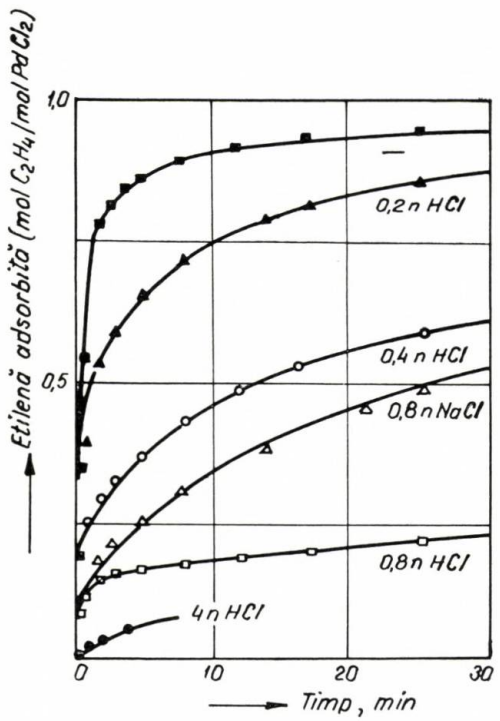


Fig. 6. Absorbția etilenei în soluție de $PdCl_2$ (0,1 mol) în funcție de concentrația HCl, temperatura = 20°C.

reacției de hidroliză este determinantă pentru întregul proces.

Cazul real implică raporturi mai complicate între componenți, dat fiind adaosul unui accelerator de oxidare (de obicei $CuCl_2$), care, declanșînd două reacții succesive (III și IV), simultane formării și descompunerii complexului etenic, modifică integral echilibrele din sistem:

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O + Pd + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$Pd + 2Cu^{2+} + 6Cl^- \rightarrow PdCl_2 + 2[CuCl_2]^-$$

$$C_2H_4 + 2Cu^{2+} + 4Cl^- + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} C_2H_4O + 2H^+ + 2[CuCl_2]^- \qquad (XIV)$$

Astfel, la adaosul de $CuCl_2$, concentrația totală în ioni Cl^- crește, în timp ce concentrația ionilor Cl^- liberi scade (ecuația XIV). Ecuația (XIV) reprezintă raporturile reale numai aproximativ, deoarece Cu^{2+} se află parțial legat în clorocomplex, iar complexul de Cu^+ se descompune parțial în CuCl și Cl^-. Această dinamică a clorului influențează conversia olefinei numai în măsura în care afectează concentrația ionilor de clor liberi, deoarece aceștia, și nu clorul total, pot retrograda disocierea complexului etenic.

În același timp, însă, concentrația ionilor H^+ crește în cursul transformării. Cele două efecte inițial inhibitoare, Cl^- și H^+, ajung ca în cadrul reacției globale (ecuația XIV) să se regleze reciproc prin variațiile contrarii ale concentrației lor.

În considerațiile menționate s-a neglijat posibilitatea formării unor complecși etenici cu CuCl (I), întrucît aceștia sînt mai puțin stabili decît complexul de Pd (II) și pot ușor ceda liganzii lor.

Oxidarea CuCl cu O_2 sau aer (ecuația IV) se desfășoară rapid și integral, iar cînd este condusă în condiții de reacție comparabile ($t°$, p) cu cele de la conversia olefinei, și viteza sa de reacție se va situa în cadrul aceluiași ordin.

La concentrații mari de $CuCl_2$ și oxidare simultană, nu se mai depune Pd metalic; procesul devine staționar, iar concentrația componentelor catalitice constantă. Cu alte cuvinte, gradul de oxidare al soluției catalitice este constant. În acest caz, pentru reacția $PdCl_2$ în prezența $CuCl_2$ sînt valabile aceleași considerații fundamentale ca și pentru reacția $PdCl_2$ fără adaos.

Aceasta ar indica, drept stadiu limitativ determinant de viteză pentru întreaga reacție, conversia olefinei cu $PdCl_2$ [3].

În opoziție cu această ipoteză, M a t v e e v și colaboratorii [22] consideră drept etapă limitativă mai probabilă fie oxidarea Cu^+ cu oxigen, fie oxidarea unui complex de Pd° cu $CuCl_2$. Ipoteza formării complexului de Pd°, la a cărui acumulare s-ar depune Pd metalic, este susținută prin analogie cu complecșii de Pd^I cu CN^- cît și de reacționabilitatea mai mare a complexului de Pd° în reacția III, decît Pd metalic.

Cercetări efectuate într-un sistem vapori-lichid cu două trepte [24] consideră că viteza absorbției etenei în reacția carbonil depinde de viteza difuziunii ei sau de viteza de reacție, fiind controlată de ecuația:

$$-d[C_2H_4]/dt = 1{,}8 \cdot 10^6 \exp(-7{,}4 \cdot 10^3/RT)[Pd^{2+}]^{1,0}[Cl^-]^{-2,0} p_{C_2H_4}^{1,0}$$

Viteza reacției de oxidare a metalului este determinată de etapa de oxidare a CuCl și este controlată de una din ecuațiile:

$$-d[O_2]/dt = 2{,}3 \cdot 10^2 \exp(-3{,}4 \cdot 10^3/RT)\, p_{O_2}^{1,0}$$

$$-d[O_2]/dt = 3{,}4 \cdot 10^{-2}\, p_{O_2}^{1,0}\, g^{1,1}.$$

Sisteme catalitice

Labilizarea dublei legături olefinice a etenei, în vederea unei rearanjări electronice oxidative la CH_3CHO, se petrece numai în prezența acelor metale nobile capabile de a da complecși care se descompun hidrolitic imediat. Aceste metale nu pot fi folosite drept catalizatori decît atunci cînd, pe lîngă condițiile arătate, posedă și un potențial normal coborît [1], care să le permită o oxidare rapidă. Aceste condiții sînt cel mai bine satisfăcute de combinațiile solubile în apă ale Pd [$PdCl_2$, $PdBr_2$, $PdSO_4$, $Pd(NO_3)_2$]. Paladiul este preferat în practică altor metale nobile, chiar dacă acestea se comportă analog și sînt principial utilizabile.

Deoarece, însă, capacitatea Pd de a forma complecși etenici ușor decompozabili este $\simeq$ 100 de ori mai mare decît cea a oxidării sale, iar desfășurarea procesului catalic reclamă viteze asemănătoare pe cele două faze intermediare, a fost necesar adaosul unor transportori de O_2 care să accelereze oxidarea Pd. Astfel, s-a ajuns la un sistem catalitic complex, format din: *componentă activă* ($PdCl_2$) + *componentă redox* ($CuCl_2$).

Drept componentă redox se pot utiliza toate substanțele oxidante ale căror potențial redox se situează peste valoarea potențialului redox caracteristic trecerii $Pd^{\circ} \rightarrow Pd^{II}$. Condiția este îndeplinită de compușii de Cu, Hg, Ce, Tl, Sn, Pb, Ti, V, Sb, Cr, Mo, U, Mn, Fe, Co, Ni [29, 30], dar cei mai convenabili sînt $CuCl_2$ și $FeCl_3$. Industrial se folosesc sisteme binare (cu un component redox) și ternare (cu două componente redox).

Pe lîngă compușii de Pd, în această reacție sînt activi compușii de Pt bi- și tetravalent, ca: $PtCl_2$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$, $[Pt(OH)_6]^{2-}$. Transformarea raportată la $PdCl_2$ este de numai 1/5—1/10.

După indicațiile din literatură mai vechi [6, 7], ar trebui să se conchidă că, în afară de Pd și Pt, nu există alte metale capabile de a transforma etena în acetaldehidă. S-a stabilit, totuși, că soluțiile apoase clorhidrice de $IrCl_4$, $IrCl_3$, $RuCl_3$ și, mai ales, $RhCl_3$ dau această reacție [1, 31]; de asemenea RuO_4[32] și Os[33]. Dar, deoarece reacționabilitatea lor este mai redusă, nu au utilizare practică. Se pare că la Rh, în special, compușii solubili în treptele reduse de oxidare pot fi ușor oxidați în prezența O_2 sau Fe^{III} sulfat, ceea ce ar explica conversiile relativ bune obținute în cazul acțiunii concomitente a etenei și a oxigenului asupra $RhCl_3$.

În 1961, R. Grinstead a realizat sinteza acetaldehidei din etenă cu săruri de Tl^{3+}, presupunînd formarea unui complex intermediar etenă-Tl^{3+}, cu reducere ulterioară la Tl^{+} [34].

Printre nenumăratele brevete citate în literatură, în perioada 1959—1964, cu privire la catalizatori pentru reacția de oxidare directă a etenei, există și unele rețete de catalizatori solizi. Acestea recomandă utilizarea substanțelor catalitice ($PdCl_2$ și $CuCl_2$) prin impregnare pe silicagel [35, 36], ca atare sau activat cu Mn (NO_3) [37], precum și pe oxid de aluminiu, piatră ponce sau carbon.

O altă variantă este cea a catalizatorului fluidizat multicomponent, care poate conține, alături de componenții clasici, sarea unui metal alcalin (Na, K, Rb, Cs) și un amestec de lantanide [38].

Atît în fază lichidă, cît și în fază de vapori, reacția poate fi stimulată de adaosul unor oxidanți activi, ca ozonul, peroxizii (în special H_2O_2), combinațiile oxigenate de azot, halogenuri, combinații halogenate sau oxihalogenate [39], care măresc activitatea și prelungesc viața catalizatorului.

Bibliografie

1. Smidt, J., Hafner, W., Jira, R., Sedlmeier, J. și Sieber, R. În: Angew. Chem. **71**, nr 5, 1959, p. 176—182.
2. * * * În: Chem. Eng. News, 17 apr. 1961, p. 53—54.
3. Smidt, J. În: Chem. Ind., **2**, 1962, p. 54—61.
4. Smidt, J., Hafner, W., Jira, R. și Sieber, R. În: Angew. Chem, **74**, nr. 3, febr. 1962, p. 93—102.
5. Smidt, J. În: Bull. Assoc. Fr. Techn. Pétrole, **160**, 1963, p. 467—487.
6. Phillips, F. C. În: Amer. Chem. J., **16**, 1894, p. 255.
7. Ogburn, S. C. și Brostow, W. C. În: J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1933, p. 1 307.
8. Anderson, J. S. În: J. Chem. Soc., 1934, p. 971.
9. Anderson, J. S. În: J. Chem. Soc., 1936, p. 1 042.
10. Kharasch, M. S., Seyler, R. C. și Mayo, F. R. În: J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 882.
11. Zeise, R. În: Pogg. Ann. Chem., **21**, 1831, p. 497.
12. Birnbaum, K. În: Annalen, **145**, 1868, p. 67—77.
13. Mac Nevin, W. M. și Giddings, S. A. În: Chem. Ind., 1960, p. 1 191.
14. Fischer, N. F. În: Pogg. Ann. Chem., **71**, 1847, p. 431.
15. Guccione, E. În: Chem. Eng. **70**, nr. 25, 1963, p. 150—151.
16. Berger, G. și Mittag, R. În: Erdöl und Kohle, **9**, 1962, p. 699—707.
17. Dempsey, J. N. și Baenziger, N. C. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4 984.
18. Powel, D. B. și Sheppard, N. În: J. Chem. Soc., 1960, p. 2 519—2 521.
19. Moiseev, I. I., Vargaftik, M. N. și Sîrkin, I. K. În: D.A.N., **133**, nr. 2, febr. 1960, p. 377—380.
20. Vargaftik, M. N., Moiseev, I. I. și Sîrkin, I. K. În: D.A.N., **147**, 1962, p. 399—402.
21. Moiseev, I. I., Vargaftik, M. N. și Sîrkin, I. K. În: D.A.N., **153**, 1963, p. 140—143.
22. Matveev, K. I. și Osipov, A. M. În: Kin. i Kataliz., **3**, nr. 5, mart. 1962, p. 661—673.
23. Matveev, K. I., Buktoiarov, I. F. Schultz, N. N. și Emelianova, O. A. În: Kin. i Kataliz., **5**, nr. 4, apr. 1964, p. 649—657.
24. Teramoto, K., Oga, T., Kikuchi, S. și Ito, M. În: Iuki. Gaseo Kagaku Kyokaishi, **21**, 1963, p. 298—303.
25. Chatt, J. și Duncanson, L. A. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 2 942.
26. Joy, J R. și Orchin, M. Z. În: Z. Anorg. Chem., **305**, 1960, p. 236.
27. Nicolescu, I V., Suceveanu, A. și Fordea, C. În: Rev. Chim., Acad. Rep. Socialiste de Roumanie, nr. 7, iul. 1965, p. 605—616.
28. Bänder, O. Z. și Berndt, W. În: Ger. **1**, 1961, p. 118, 183; C.A., **57**, 1962, 667 *d*;
29. * * * Farbwerke Hoechst. În: Patent german 922694, 1959.
30. * * * Farbwerke Hoechst. În: Patent german. 1123312, 1962, C.A. **57**, 1962, 3 294 *a*.
31. Berndt, W., Hoernig, L. ș.a. U.S.P. 3122586, 1964; C.A. **61**, 1964, 1 758 *l*.
32. * * * Patent englez 900107, 1962.
33. * * * Patent englez 941951, 1963; C.A. **60**, 1964, 4 011 *f*.
34. Grinstead, R. În: J. Org. Chem., **26**, nr. 1, ian. 1961, p. 238 —. 240.
35. * * * U.S.P. 3106579, 1963; C.A. **60**, 1964, 2 776 *d*.
36. Bänder, O. E., Lenzmann, H. și Schwenk, U. În: Patent german 1135880, 1962; C.A. **58**, 1963, 6 697 *g*.
37. * * * Farbwerke Hoechst. În: Patent german 1123310, 1962, C.A. **57**, 1962, 5 806 *e*.
38. * * * Schell Intern. Res. Maatschapply. În: Patent belgian 632844, 1963; C. A. **60**, 1964, 14 389 *d*.
39. Hafner, W., Jira, R., Mittag, R., Sedlmeier, J. și Smidt, J. În: Patent german. 1142352, 1963; C.A. **58**, 1963, 7 416 *c*.

Centrul de cercetări de chimie organică
Academia Republicii Socialiste România

Ana Haneş, R. Bulăceanu şi D. Săndulescu

APARAT PENTRU DETERMINAREA SUPRAFEŢEI DE ADSORBŢIE PRIN METODA DINAMICĂ

Importanţa măsurătorilor suprafeţei de adsorbţie

Valoarea suprafeţei de adsorbţie, referită la unitatea de masă a materialului, permite caracterizarea solidelor poroase. Această mărime este studiată în special în legătură cu activitatea în cataliza eterogenă; în procesele catalitice industriale din ce în ce mai numeroase, determinarea experimentală a acestei mărimi după obţinerea catalizatorului sau în timpul funcţionării lui în instalaţie constituie o metodă de studiu fundamentală în ceea ce priveşte dezactivarea şi permite înlocuirea sau reactivarea catalizatorului la intervale de timp economice. În acest mod, instalaţia poate funcţiona la un potenţial maxim fără o modificare a conversiei în diferiţi produşi de fabricaţie.

Determinarea suprafeţei de adsorbţie se utilizează pe scară largă la caracterizarea sau studiul materialelor poroase, adsorbanţi, ca alumină, silicagel, site moleculare, bentonite, cărbune activ, produse ceramice, abrazivi, pigmenţi etc.

Pentru o prezentare generală a fenomenului de adsorbţie şi importanţa sa în cataliză se poate consulta lucrarea [7], iar pentru o prezentare a metodelor de determinare a suprafeţei de adsorbţie lucrarea [8].

Metodele şi aparatele utilizate pentru determinarea suprafeţei de adsorbţie

În general, aparatele utilizate pentru determinarea suprafeţei de adsorbţie se bazează pe măsurarea adsorbţiei gazelor şi se pot împărţi în două categorii, după cum corespund metodei de lucru statice sau dinamice. În prima categorie se utilizează gaze pure, iar în a doua categorie se utilizează amestecuri de gaz de adsorbţie şi gaz purtător indiferent.

În metodele statice se măsoară cantitatea de gaz adsorbit volumetric sau gravimetric, iar în cazul metodelor dinamice se determină concentraţia.

Metodele se bazează pe ecuaţia de adsorbţie Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) (v. C. Sfinţescu loc cit.):

$$\frac{p}{V_a(p^0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c}\frac{p}{p^0}$$

în care:

p este presiunea de echilibru;
p^0 — presiunea de saturaţie;
V_a — volumul de gaz adsorbit la presiunea p;
V_m — volumul de gaz corespunzător stratului monomolecular;
c — o constantă;
p/p^0 — presiunea relativă a gazului.

Tabela 1

APARATE PENTRU MĂSURAREA SUPRAFEŢEI DE ADSORBŢIE

Principiul de măsură	Static		Dinamic
Fluidul de măsură	gaz pur		gaz pur şi gaz purtător
Metoda de măsurare folosită	volumetrică	gravimetrică	concentraţie
Aparate şi firme producătoare	BET clasic Betograf (ATLAS) Sorptomat (Carlo Erba)	Balanţe microbalanţă electronică Sartorius	Sorptometru Isorpta Perkin Elmer Shell Engelhard

Se observă că reprezentarea mărimii $\frac{p}{V_a(p^0-p)}$, măsurate experimental, în funcţie de p/p^0, permite determinarea volumului de adsorbţie monomoleculară V_m din coeficientul unghiular m şi din ordonata la origine a treptei b:

$$V_m = \frac{1}{m+b}.$$

Pe de altă parte, numărul de molecule Z din unitatea de volum calculat din numărul lui Avogadro şi secţiunea δ a unei molecule, determinată din densitatea lichidului, permit calculul suprafeţei acoperite de unitatea de volum de gaz adsorbit monomolecular:

$$S_0 = Z \cdot a$$

Pentru azot $S_0 = 4{,}38$ m^2. cm^{-3} (16,2 Å^2 per moleculă).

Se obţine astfel: $S = S_0 V_m$ şi pentru suprafaţa specifică $s = \frac{S}{w} = \frac{Z \cdot a \cdot V_m}{w}$.

Tabela 1 prezintă o clasificare generală a aparatelor utilizate în prezent în tehnica măsurătorilor de suprafaţă specifică de adsorbţie.

Descrierea aparatului

Aparatul de determinare a suprafeţei de adsorbţie, construit de noi, bazat pe principiul dinamic, este reprezentat în figura 1. Drept gaz de adsorbţie s-a utilizat azotul, iar ca gaz purtător — hidrogenul. Ambele gaze sînt furnizate de butelii obişnuite de presiune; reglarea presiunii la intrarea în aparat s-a realizat cu regulatoare Carlo Erba.

Schema fluxului de gaze

Circuitul de gaze destinat măsurării cantităţii de gaze adsorbite de proba cercetată, în condiţii determinate, este alcătuit din trei părţi constitutive.

Circuitul de gaze pentru determinarea propriu-zisă

La intrarea în aparat, debitele hidrogenului şi ale azotului sînt menţinute constante şi verificate cu ajutorul a două manostate M_N, M_H şi, respectiv, a două debitmetre diferenţiale F_H, F_N.

La ieşirea din debitmetre cele două gaze sînt trecute prin două trape T_H, T_N (umplute cu inele de sticlă), răcite cu azot lichid pentru îndepărtarea urmelor de condensabile.

Azotul este supus unei purificări prealabile suplimentare, prin trecere printr-un tub T_P cu piroluzită redusă (reducerea se efectuează în curent de hidrogen la 350°C), pentru îndepărtarea urmelor de oxigen pînă la sub 1 p.p.m. O_2.

După purificare, azotul, care trece şi prin robinetul cu trei căi R_2, şi hidrogenul care trece direct, sînt amestecate în vasul de amestec V_A, umplut cu sticlă măcinată, şi amestecul uniform astfel obţinut este trecut prin celula de referinţă C_R a detectorului de conductibilitate termică.

În continuare, amestecul de gaze trece prin tubul de probă T_A (umplut cu materialul cercetat), prin celula de măsurare a detectorului şi, în exterior, prin debitmetrul F_F.

Circuitul de gaze pentru calibrare

Azotul purificat este dirijat prin robinetul R_2 spre spirala de calibrare a robinetului de gaze tip Wili Giede R_4, cu un volum etalonat de 1 ml. Controlul trecerii azotului prin tubul de calibrare, pentru purjare, se face cu ajutorul barbotorului B scos

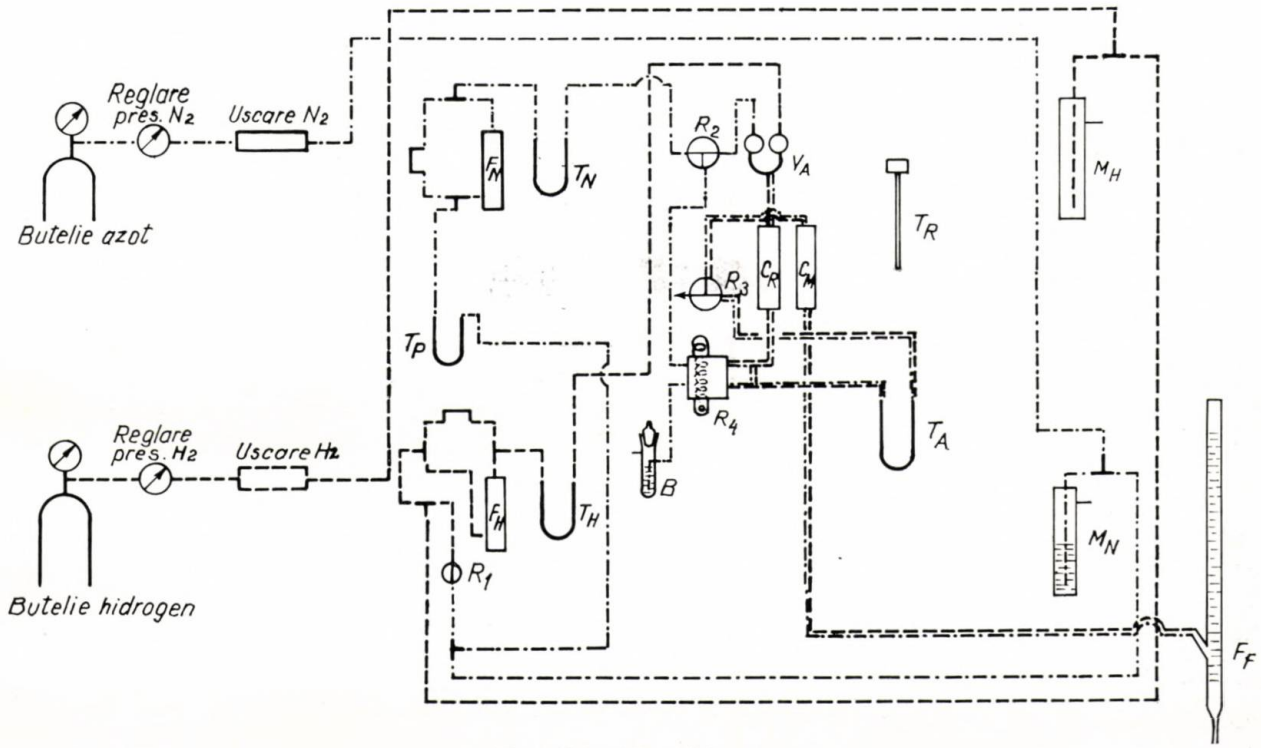


Fig. 1. Schema fluxului de gaze.

pe panoul aparatului. Prin modificarea corespunzătoare a poziției robinetului de gaze, azotul din tubul de calibrare este antrenat de amestecul de gaze inițial, prin tubul de probă, în celula de măsurare C_M a detectorului. Pentru a se putea regla viteza de antrenare a azotului, necesar pentru calibrare în așa fel încît forma vîrfului de calibrare să fie convenabilă, s-a intercalat între ieșirea celulei de referință și intrarea în tubul de probă capilarul C cu $\varnothing_e = 0{,}1$ mm.

Circuitul de degazare

Degazarea probei, care precede orice determinare, se realizează în aceeași instalație, prin adaptarea unui cuptoraș (tub de sticlă termorezistentă, pe care este înfășurată o rezistență electrică corespunzătoare, izolat cu azbest) în jurul tubului de probă. Produsele procesului de degazare se evacuează prin robinetul R_3 în exterior (fig. 1).

Schema electrică

Partea electrică a aparatului de determinare a suprafeței de adsorbție cuprinde două montaje separate:

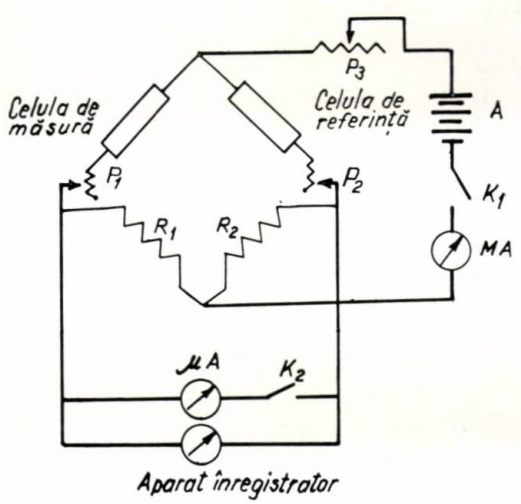


Fig. 2. Schema electrică a detectorului.

Schema electrică a detectorului de conductibilitate termică

Montajul electric al detectorului este reprezentat în figura 2. Cele două celule ale detectorului (de referință și de măsură cu filamente de W de 31 Ω) constituie două brațe ale unei punți Wheatstone, celelalte două brațe fiind constituite din două rezistențe fixe R_1 și R_2. P_1 și P_2 sînt două potențiometre pentru echilibrarea inițială a punții. Alimentarea se face cu acumulatoare A_1 de 12 V; reglarea curentului de alimentare se realizează cu potențiometrul P_3 și este controlată de miliampermetrul MA. Echilibrarea inițială a punții se controlează pe microampermetrul μA.

Semnalul obținut la dezechilibrarea punții, în momentul efectuării determinărilor, poate fi întregistrat de orice tip de milivoltmetru înregistrator (s-a lucrat cu un galvanometru cu spot luminos — Sefram — cu sensibilitatea de 2,5 mV toată scala).

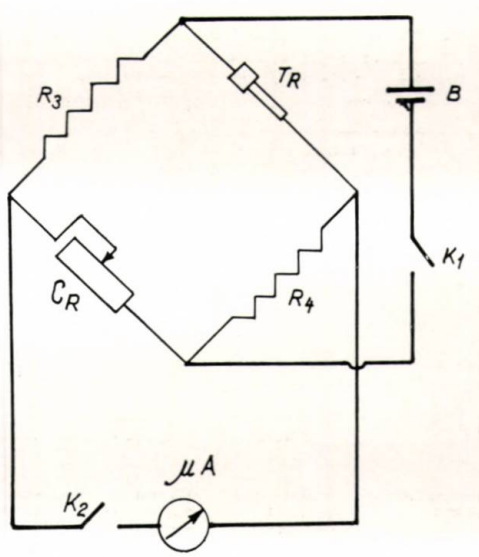


Fig. 3. Schema electrică a termometrului cu rezistență de platină.

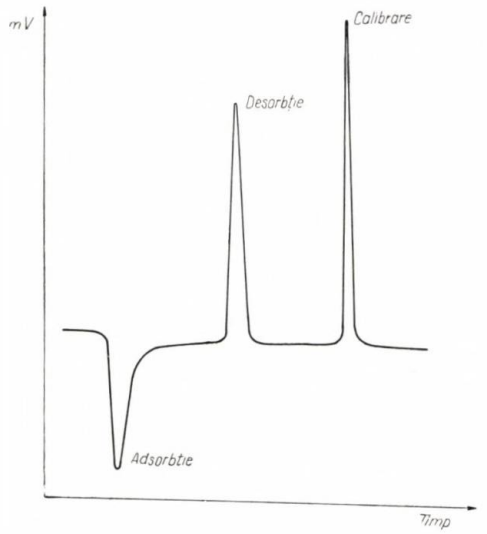


Fig. 4. Determinarea suprafeței de adsorbție (catalizator de reformare).

Schema electrică pentru măsurarea temperaturii azotului lichid cu termometru cu rezistență de platină. Pentru măsurarea temperaturii azotului lichid (utilizat în baia de răcire pentru adsorbție) s-a utilizat un termometru cu rezistența de platină T_R, care constituie un braț al unei punți Wheatstone. Alte două brațe ale punții sînt constituite de două rezistențe fixe de manganin R_3, R_4 (care asigură o bună constanță a rezistenței, la variații de temperatură). Al patrulea braț al punții este constituit de o cutie decadică de rezistențe C_R, cu ajutorul căreia se face echilibrarea, în momentul măsurătorii.

Alimentarea punții se face cu o baterie uscată B de 1,5 V. Ca instrument de zero pentru controlul echilibrării punții s-a utilizat același microampermetru din schema electrică a detectorului (fig. 3).

Tabela 2

Nr. determinării	Proba	Presiunea relativă	V_m, ml	w, g	Suprafața specifică, m²/g	Suprafața specifică medie, m²/g
1	Cărbune activ	0,138	12,85	0,0595	948	
2		0,144	5,66	0,0264	941	
3		0,144	5,70	0,0264	946	939
4		0,144	5,54	0,0264	921	
5	Silicagel	0,156	10,40	0,0975	468	
6		0,156	10,42	0,0975	469	469
7		0,156	10,44	0,0975	470	
8	Silicagel cu colorant (indicator)	0,153	11,57	0,1113	456	
9		0,153	11,52	0,1113	454	451
10		0,153	11,22	0,1113	442	
11	Catalizator de cracare (uzat)	0,090	8,24	0,1376	263	
12		0,090	7,98	0,1376	254	
13		0,090	8,63	0,1376	275	
14		0,111	8,32	0,1315	277	
15		0,111	7,94	0,1315	265	271
16		0,111	8,27	0,1315	276	
17		0,140	2,61	0,0460	274	
18		0,140	9,14	0,1490	270	
19		0,140	9,26	0,1490	278	
20		0,140	8,29	0,1300	276	
21	Catalizator de reformare	0,145	5,35	0,0919	255	
22		0,130	5,02	0,0919	240	235
23		0,249	3,58	0,0712	221	
24	Alumină	0,103	0,905	0,1387	28,6	
25		0,103	0,914	0,1387	28,9	
26	Argilă I	0,0625	0,245	0,9519	1,129	1,112
27		0,0595	0,257	0,9519	1,185	
28		0,083	0,198	0,7798	1,114	
29		0,053	0,181	0,7798	1,019	
30	Argilă II	0,030	0,113	0,7759	0,639	
31		0,058	0,099	0,7759	0,617	0,625
32		0,140	0,108	0,7759	0,611	

Modul de lucru

Determinarea suprafeței de adsorbție a unei probe comportă următoarele operații:

— încărcarea tubului de probă cu cantitatea de probă necesară și montarea etanșă a tubului în aparat;

— degazarea materialului, prin încălzire în curent de azot; timpul de degazare este de 60—90 min, iar temperatura de degazare variază între 150 și 350°C, după natura probei;

— reglarea și măsurarea debitelor de azot și de hidrogen;

— imersarea tubului de probă într-un vas Dewar cu azot lichid; prin această răcire o parte din azotul din amestecul de gaze este adsorbită de proba cercetată, și pe diagrama înregistratorului apare un vîrf (de adsorbție);

— îndepărtarea vasului Dewar din jurul tubului de probă; materialul revine la temperatura inițială, și prin aceasta azotul adsorbit la operația anterioară se desoarbe; pe diagrama înregistratorului apare un alt vîrf, în sens contrar față de primul (de desorbție);

— calibrarea aparatului prin introducerea unui volum cunoscut de azot în circuitul de gaze (prin spirala de calibrare); pe diagrama înregistratorului apare un al treilea vîrf în același sens cu vîrful de desorbție (întrucît ambele corespund în fond unei măriri a concentrației azotului în fluxul de gaze), vîrful de calibrare;

— măsurarea rezistenței termometrului cu rezistență de platină, pentru stabilirea temperaturii azotului lichid, la care s-a făcut determinarea.

Metoda de evaluare a datelor

După cum s-a arătat, principiul de calcul corespunde ecuației BET; datele experimentale corespunzătoare la diferite presiuni relative se reprezintă în diagrama indicată și se calculează V_m.

Pentru analiza de rutină, pentru controlul de calitate, de pildă, cînd variațiile relative ale suprafeței superficiale sînt mai importante decît suprafețele superficiale specifice exacte, se pot utiliza convenabil și determinări ale suprafeței de adsorbție cu un singur punct, respectiv se determină volumul de gaze necesar pentru formarea unui strat monomolecular, V_m, pentru o singură valoare a presiunii relative a azotului, p/p^0. În cazul acesta, calculul se efectuează prin următoarea succesiune de operații:

1. F_{H_2}	debitul de hidrogen	ml/min,	măsurat
2. $F_{H_2+N_2}$	debitul total (hidrogen + azot)	ml/min	măsurat
3. F_{N_2}	debit de azot	ml/min	(2)—(1)
4. $\frac{F_{N_2}}{F_{H_2+N_2}}$	raportul dintre debitul de azot și debitul total		$\frac{(3)}{(2)}$
5. p_b	presiunea barometrică	mm col. Hg	măsurat
6. R	rezistența termometrului de Pt, la temperatura băii de răcire	ohm	măsurat
7. p_s	presiunea de saturare a azotului la temperatura băii de răcire	mm col. Hg.	dedusă din tabela de variație a lui R (v. pct. 6) cu temperatura luată din literatura de specialitate.
8. p	presiunea parțială a azotului	mm col. Hg	(4), (5).
9. p_0	presiunea relativă a azotului	mm col. Hg	(8)/(7).
10. A_{des}	suprafața vîrfului de desorbție *	mm²	măsurat
11. A_{cal}	suprafața vîrfului de calibrare	mm²	măsurat
12. V_{ads}	volumul de azot adsorbit de proba cercetată (pentru un volum al pipetei de calibrare = 1 ml)	ml	(10/11)
13. V_m	volumul de azot adsorbit pentru formarea unui strat monomolecular	ml	(10), (1—9)
14. w	greutatea probei	g	măsurat
15. S_{spec}	suprafața specifică a probei cercetate	m²/g	$\frac{4,38(13)}{(14)}$.

* Pentru calcul se ia în considerare suprafața vîrfului de desorbție, și nu cea a vîrfului de adsorbție, deoarece are formă simetrică și nu are tendința de a forma cozi. Suprafața vîrfului de adsorbție constituie totuși o posibilitate de control al exactității măsurării vîrfului de desorbție și, în general, al modului în care a fost determinată suprafața specifică, cele două vîrfuri trebuind să aibă valori practic egale.

Rezultate şi concluzii

Încercările s-au executat utilizîndu-se opt probe de adsorbanţi diferiţi, cu suprafaţa specifică cuprinsă între 0,6 şi 940 m^2/g. Rezultatele şi reproductibilitatea determinărilor reies din tabela 2.

Trebuie menţionat că rezultatele obţinute de noi în cazul sitelor moleculare 4*A* cu goluri în reţea de ordinul de mărime al diametrului moleculei de azot arată, că, la temperatura aerului lichid, adsorbţia este neglijabilă şi prezintă valori nereproductibile, datorită [10] unui efect cinetic (probabil energia de activare de pătrundere în reţea).

În figura 4 este reprezentată o înregistrare tipică pentru determinarea suprafeţei de adsorbţie, pentru o probă de catalizator de reformare. Suprafeţele vîrfurilor de adsorbţie şi desorbţie sînt practic egale.

Durata unei determinări, inclusiv calculul (fără degazare), este de 20 min.

Din lipsă de etaloane, exactitatea măsurătorilor de suprafeţe specifice nu a putut fi stabilită, rezultatele determinărilor fiind însă comparabile cu cele obţinute prin alte metode.

Pentru mărirea preciziei rezultatelor şi extinderea domeniului de aplicare se pot aduce aparatului unele completări prin:

— Menţinerea constantă a nivelului azotului lichid în toate vasele Dewar din instalaţie.

— Intercalarea unui capilar, de lungime convenabilă, între tubul de probă şi celula de măsurare a detectorului, pentru echilibrarea debitului după adsorbţie şi desorbţie.

— Verificarea liniarităţii răspunsului detectorului de conductibilitate termică şi trasarea unei diagrame care să reprezinte variaţia răspunsului detectorului în funcţie de volumul de azot măsurat.

— Utilizarea unor tuburi de calibrare de volume diferite, pentru a se putea folosi la operaţia de calibrare volume de azot apropiate de cele vehiculate în timpul procesului de desorbţie (respectiv adsorbţie).

— Introducerea termostatării detectorului în vederea măririi exactităţii şi stabilităţii lui pentru măsurători de mare sensibilitate, de pildă în cazul măsurării suprafeţelor specifice mici.

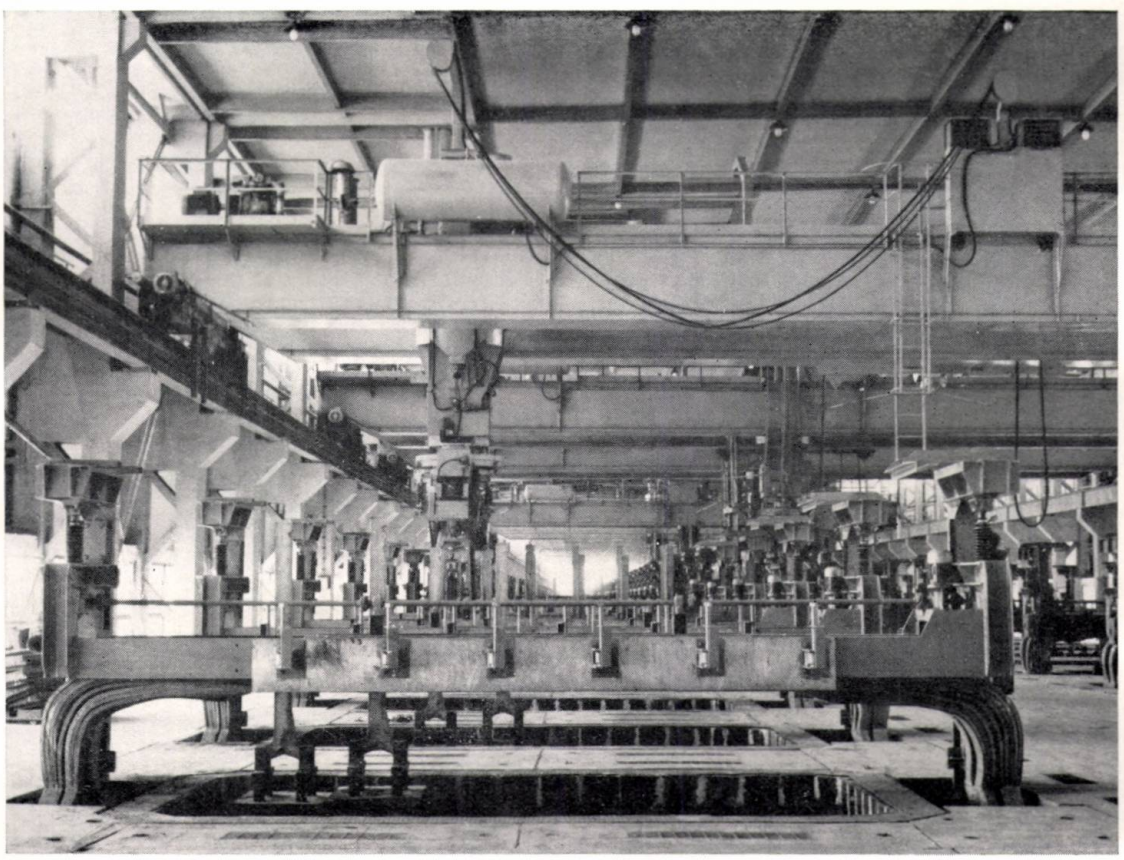
— Adaptarea a 1—3 circuite de degazare suplimentară, pentru mărirea numărului de determinări care pot fi executate în acelaşi timp.

— Executarea unei etalonări a aparatului pe baza comparării rezultatelor obţinute cu suprafeţele specifice ale unor probe cunoscute şi introducerii unui coeficient de corecţie corespunzător, pentru fiecare domeniu de suprafaţă specifică măsurată.

În concluzie, aparatul de determinare a suprafeţei de adsorbţie prin metoda continuă, construit şi experimentat de noi, se poate introduce cu rezultate pozitive — cu un necesar redus de investiţii şi personal de deservire (chiar de calificare medie) — în laboratoarele de analize curente pentru determinări de serie ale suprafeţelor specifice ale unei mari varietăţi de produse chimice.

Bibliografie

1. Nelsen, F. şi Eggertsen, F. În: Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1 387.
2. Ettre, L. şi Caroti, G., În: Chim. Ind., **8**, 1960, p. 864.
3. Atkins, J. În: Anal. Chem., **36**, 1964, p. 579
4. Cahen, R. şi Marechal, J. În: Anal Chem., **35**, 1963, p. 259.
5. Cremer, E. În: Angew. Chem., **71**, 1959, p. 512.
6. Cremer, E. şi Huber, A. În: Angew. Chem., **73**, 1961, p. 461.
7. Săndulescu, D. În: Rev. Chim., **13**, 1962, p. 217.
8. Sfinţescu, Cl. În. Rev. Chim. **13**, 1962, p. 224.
9. de Mourgues, L. În: Chim Anal, **43**, 1963, p. 103.
10. Thomas, T. şi Mays, R. Separation with Molecular Sieves in Physical Methods in Chemical Analysis vol. IV. p. 45, ed. W. Berl Acad. Press, New York, 1961.



Un aspect de la Uzina de aluminiu „ALRO" Slatina.

A. Pop, R. Popescu şi Pompilia Dumitrescu

ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIE DE REPARTIŢIE GAZ-LICHID A PRODUSELOR DE DEHIDROGENARE A DIETILBENZENILOR

Prin dehidrogenarea catalitică a unui amestec de dietilbenzeni rezultă amestecuri complexe în care, pe lîngă etilbenzeni nereacţionaţi, se găsesc, ca produse principale de reacţie, etilvinilbenzenii şi divinilbenzenii. În afară de aceştia, rezultă o serie de produse secundare, în cantităţi mai mari sau mai mici, după condiţiile în care operează instalaţia de dehidrogenare.

Prin fracţionarea produsului de reacţie se obţin concentrate de etilvinilbenzeni cu divinilbenzeni, care se utilizează la fabricarea răşinilor schimbătoare de ioni.

S-au cercetat atît produsul de reacţie cît şi concentratele vinilbenzenice, în scopul identificării componentelor individuale şi stabilirii unei metode analitice de determinare cantitativă a lor.

Analiza unor astfel de amestecuri, prin metode clasice, este destul de anevoioasă, deoarece acestea impun o prealabilă separare prin fracţionare a amestecului. Prin distilarea produsului cu coloane de eficacitate mare, determinările analitice se fac într-un timp îndelungat; pe de altă parte, separările compuşilor individuali sînt incomplete, chiar irealizabile, din cauza temperaturilor de fierbere foarte apropiate ale unora dintre ei, după cum se poate vedea din tabela 1. Analiza prin metode chimice se poate realiza prin determinarea globală a dublelor legături, precum şi prin determinarea separată a divinilbenzenilor [1]. Şi acest mod de lucru este destul de laborios şi insuficient de operativ.

W. Kemula şi alţii [2] determină divinilbenzenii prin metode polarografice, după separarea lor prin cromatografie de repartiţie lichid-lichid, pe o coloană cu umplutură de cauciuc, special preparată.

Unele dintre substanţele prezente în amestecurile care fac obiectul acestei lucrări (alchilbenzenii) au fost determinate şi de alţi autori prin cromatografie gaz-lichid, în diferite amestecuri de alchilbenzeni [3, 4, 5], însă amestecuri de complexitatea celor studiate de autori (conţinînd alchilbenzeni alături de vinilbenzeni şi divinilbenzeni) nu sînt cercetate în literatura de specialitate.

S-a găsit că cea mai indicată cale pentru analiza lor este separarea prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid. În scopul realizării acestei separări s-au studiat diferite coloane de repartiţie cu umplutură care au servit, pe de o parte, la separarea preparativă şi semipreparativă a amestecurilor, pentru determinarea calitativă a componentelor individuale, iar pe de altă parte la separarea analitică şi determinarea lor cantitativă.

Dintre diferitele lichide de repartiţie (dizolvanţi) studiate s-au ales un ulei naftenic greu (temperatura de fierbere corectată 530°C) şi un dizolvant selectiv, de o polaritate medie, dibenzoatul de trietilenglicol. Acesta din urmă a fost studiat de către unii dintre autorii acestei lucrări cu altă ocazie [6].

Partea experimentală

În scopul identificării compuşilor din amestec s-a făcut o primă separare a amestecului prin CGL, la scară preparativă. O separare mai avansată a fracţiunilor s-a continuat la scară semipreparativă.

Atît componentele individuale cît şi amestecurile binare separate în acest mod s-au identificat prin mijloace complexe: metode chimice, spectrometrie IR, refractometrie şi cromatografie de repartiţie gaz-lichid.

Separarea cromatografică la scară preparativă s-a realizat folosind o coloană cu diametrul interior de 25 mm, cu care s-a dotat un aparat cromatografic cu detector de conductibilitate termică cu fir de platină. Aparatul, (de tip W. Gied e, modificat de autori, a fost de asemenea dotat cu un dispozitiv special de colectare a fracţiunilor, vasele de colectare fiind răcite cu un amestec răcitor de zăpadă carbonică-acetonă. Traseul efluentului, înainte de a ajunge în dispozitivul de colectare, a fost încălzit la temperatura detectorului.

Condiţiile în care s-a realizat fracţionarea au fost:

— coloana cu lungimea de 2,5 m; diametrul interior 25 mm;

— faza staţionară: ulei naftenic greu, impregnat în proporţie de 25% în greutate de kieselgur de granulaţie 0,2—0,4 mm;

— temperatura coloanei: 150°C;

— gazul purtător: hidrogen, cu un debit de 200 ml/min;

— mărimea probelor introduse în coloana cromatografică: 1—2 ml.

Tabela 1

COMPUŞII IDENTIFICAŢI ÎN AMESTECURILE STUDIATE

Compusul	Temperatura de fierbere, °C
Benzen	80,1
Toluen	110,6
Etilbenzen	136,2
p-Xilen	138,4
m-Xilen	139,1
o-Xilen	144,4
Stiren	145,2
m-Dietilbenzen	181,2
o-Dietilbenzen	183,4
p-Dietilbenzen	183,7
o-Etilvinilbenzen	187,3
m-Etilvinilbenzen	190,4
p-Etilvinilbenzen	192,3
m-Divinilbenzen	210,0
p-Divinilbenzen	34/0,2 mm col. Hg
Naftalină	218,0

Tabela 2

TIMPII DE REŢINERE RELATIVI AI COMPUŞILOR IDENTIFICAŢI

Compusul	Timpii de reţinere relativi, t_R
Benzen	1,00
Toluen	1,90
Etilbenzen	3,17
p-Xilen	3,50
m-Xilen	3,50
o-Xilen	4,60
Stiren	5,20
Compus neidentificat	8,10
m-Dietilbenzen	9,25
p-Dietilbenzen	9,75
o-Dietilbenzen	10,50
m-Etilvinilbenzen	15,20
p-Etilvinilbenzen	16,00
o-Etilvinilbenzen	17,00
m-Divinilbenzen	23,70
p-Divinilbenzen	25,70

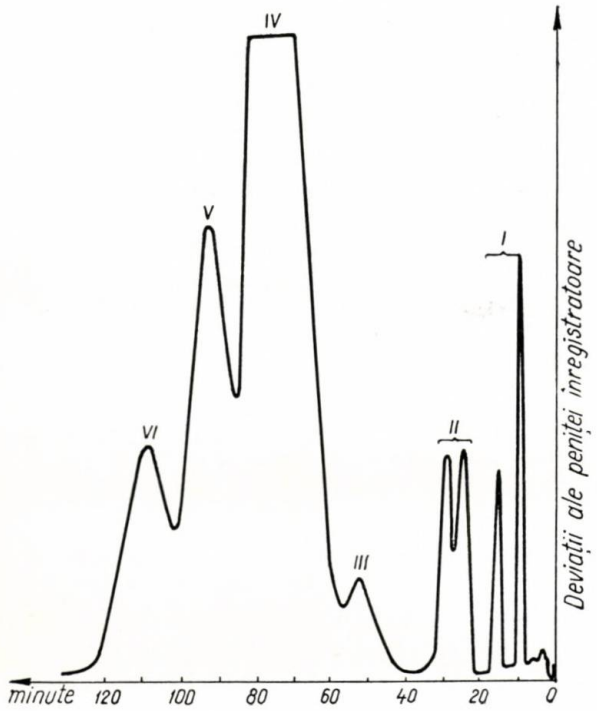


Fig. 1:

fracțiunea *I*: benzen și toluen; fracțiunea *II*: etilbenzen, xileni și stiren; fracțiunea *III*: compus neidentificat; fracțiunea *IV*: dietilbenzeni; fracțiunea *V*: etilvinilbenzeni; fracțiunea *VI*: divinilbenzeni.

Fig. 2:

1 — *m*-etilvinilbenzen; *2* — *p*-etilvinilbenzen; *3* — *o*-etilvinilbenzen; *4* — *m*-divinilbenzen; *5* — *p*-divinilbenzen.

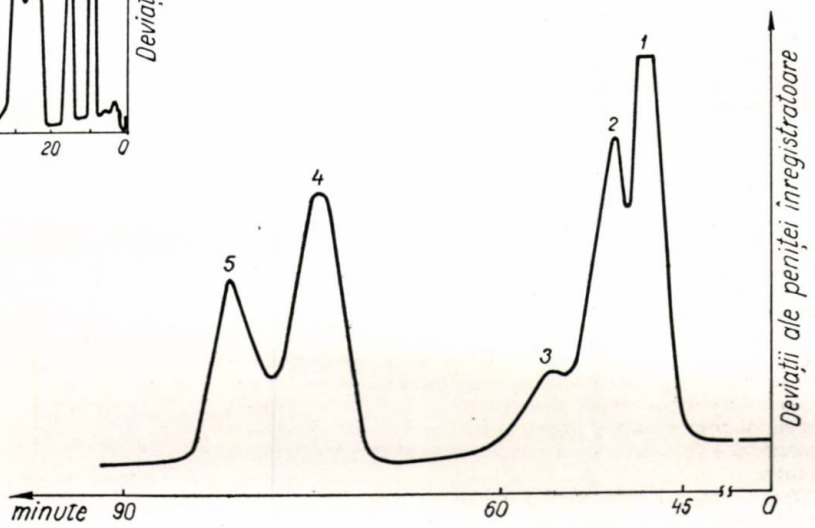


Fig. 3:

1 — aer; *2*—benzen; *3* — toluen; *4* — etilbenzen; *5* — *m*- și *p*-xilen; *6* — *o*-xilen; *7* — stiren; *8* — compus neidentificat; *9* — *m*-dietilbenzen; *10* — *p*-dietilbenzen; *11* — *o*-dietilbenzen; *12* — alcool izooctilic; *13* — *m*-etilvinilbenzen; *14* — *p*-etilvinilbenzen; *15*— *o*-etilvinilbenzen; *16*— *m*-divinilbenzen; *17* — *p*-divinilbenzen.

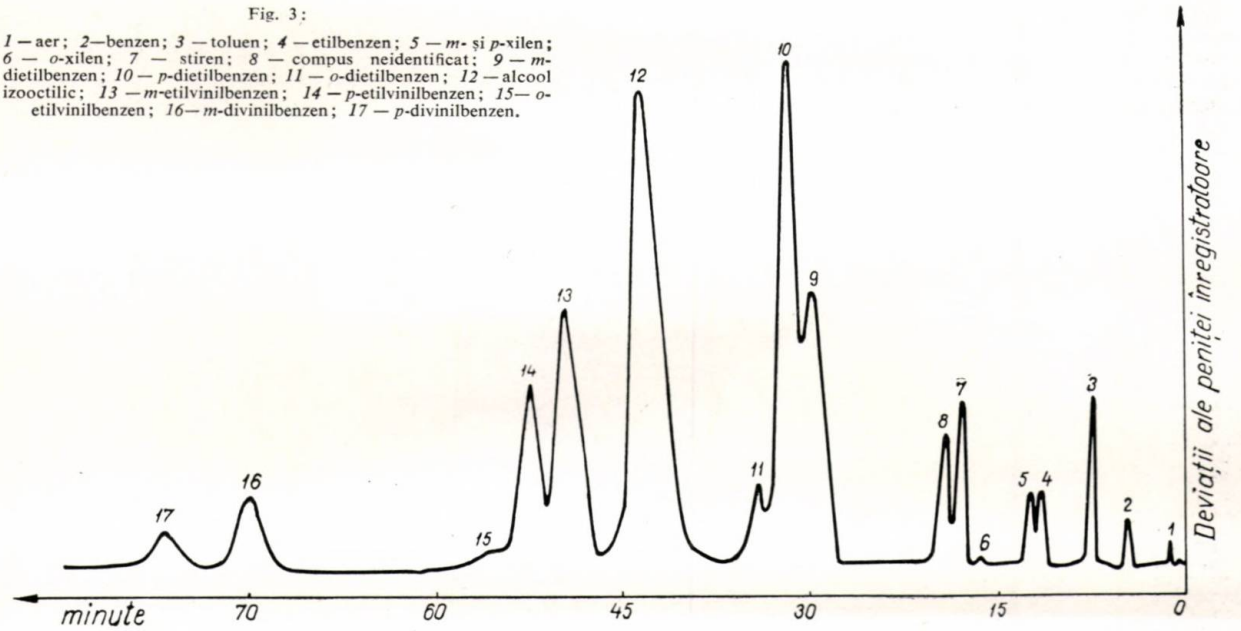


Tabela 3

ANALIZA AMESTECURILOR DE CONTROL

Compusul	Amestecul 1			Amestecul 2		
	calculat, %gr.	găsit, % gr.	Δ	calculat, % gr.	găsit, % gr.	Δ
Benzen	12,1	12,2	−0,1	16,0	15,9	−0,1
Toluen	11,2	11,4	+0,2	12,4	12,2	−0,2
Etilbenzen	5,9	6,0	+0,1	5,6	5,6	0,0
m şi *p*-Xileni	2,0	2,0	0,0	4,5	4,6	+0,1
o-Xilen	6,5	6,7	+0,2	—	—	—
Stiren	3,0	3,0	0,0	1,3	1,3	0,0
m-Dietilbenzen	35,2	35,0	−0,2	33,8	33,5	−0,3
p-Dietilbenzen	11,6	11,4	−0,2	14,2	14,4	+0,2
m-Etilvinilbenzen	3,7	3,6	−0,1	6,2	6,3	+0,1
p-Etilvinilbenzen	1,6	1,6	0,0	2,5	2,6	+0,1
m-Divinilbenzen	5,4	5,5	+0,1	2,6	2,6	0,0
p-Divinilbenzen	1,8	1,8	0,0	0,9	1,0	+0,1

În figura 1 se prezintă diagrama de eluţie (cromatograma) în procesul preparativ, indicîndu-se fracţiunile colectate.

Fracţiunile colectate, în operaţii repetate, au fost în cantităţi de 0,5—10 ml, dependent de concentraţiile respective din probe. S-au păstrat în prezenţa unui inhibitor de polimerizare (0,01% hidrochinonă).

În continuare, colectatele au fost supuse separării semipreparative pe coloana cu următoarele caracteristici:

— lungimea 5 m, diametrul interior 8 mm;

— umplutura: dibenzoat de trietilenglicol în proporţie de 20% în greutate pe kieselgur de granulaţie 0,2—0,4 mm;

— gazul purtător: hidrogen, cu un debit de 150 ml/min;

— temperatura de operare a coloanei: 130°C;

— mărimea probelor: 0,1—0,5 ml.

În figura 2 se reprezintă o cromatogramă, executată pe această coloană, a fracţiunii V, împreună cu fracţiunea VI, colectate la separarea preparativă.

În aceeaşi coloană s-au separat toate fracţiunile, în componente individuale, sau în amestecuri binare (de exemplu *m*-xilen şi *p*-xilen), care s-au identificat prin spectrele lor de absorbţie în IR şi prin determinarea cantitativă a dublei legături, acolo unde a fost cazul. S-au comparat, de asemenea, datele de reţinere ale acestor compuşi, pe coloane cromatografice analitice, cu ale substanţelor pure existente. S-au folosit şi indicii de refracţie ai fracţiunilor identificate. Astfel, în produsul de dehidrogenare a amestecului de dietilbenzeni s-au recunoscut compuşii arătaţi în tabela 1.

Menţionăm că în amestecul de reacţie nu s-a putut constata prezenţa *o*-divinilbenzenului, ceea ce se poate explica, pe de o parte, prin concentraţia mică a *o*-dietilbenzenului în amestecul supus dehidrogenării, iar pe de altă parte, prin tendinţa pe care o are *o*-divinilbenzenul de a se dehidrocicliza şi de a forma naftalina. Prezenţa naftalinei în produsele de reacţie confirmă aceasta.

Între compuşii produsului de reacţie apare şi un compus care nu a putut fi identificat.

Lucrările analitice s-au executat folosind o coloană de 5 m cu diametrul interior de 6 mm. Umplutura coloanei a fost aceeaşi ca în coloana semipreparativă. Temperatura de operare a fost de 130°C, iar debitul hidrogenului de 120 ml/min.

S-au determinat timpii de reţinere ai compuşilor identificaţi relativ la timpul de reţinere al benzenului. Aceştia sînt prezentaţi în tabela 2.

Discutarea rezultatelor

Analizînd datele din tabela 2 se trage concluzia că umplutura prezintă separări selective şi deci, spre deosebire de coloanele cu ulei naftenic, compuşii nu vor fi eluaţi strict în ordinea temperaturilor de fierbere, ci cu următoarele condiţii de selectivitate:

1. *Alchilbenzenii* cu aceeaşi temperatură de fierbere sînt eluaţi înaintea alchenilbenzenilor, potrivit coeficientului de separare (de selectivitate):

$$\alpha = \frac{t_{\text{reţ. alchenilbenzen}}}{t_{\text{reţ. alchilbenzen}}} = 1{,}31,$$

ceea ce ar corespunde unei deplasări aparente a temperaturilor de fierbere cu circa 12°C.

2. *Ortoderivaţii* sînt reţinuţi mai mult decît ceilalţi disubstituiţi, potrivit coeficientului de selectivitate:

$$\alpha = \frac{t_{\text{reţ. ortoderivat}}}{t_{\text{reţ. disubstituiţi din aceeaşi clasă}}} = 1{,}15,$$

ceea ce ar corespunde unei deplasări aparente a temperaturilor de fierbere cu 5—6°C.

Separarea în componente individuale, cu coloana analitică utilizată, se face în mod mulţumitor, după cum se poate vedea în diagrama de eluţie din figura 3, cu excepţia amestecului de *m*- şi *p*-xilen, care se determină împreună.

Pentru determinările cantitative s-a etalonat coloana, în condiţiile de lucru arătate, după metoda etalonului intern. Ca etalon intern s-a folosit alcoolul izooctilic (2-octanolul), al cărui timp de reţinere relativ este 13,5 (faţă de benzen).

Verificarea metodei s-a făcut prin analizarea unor amestecuri sintetice de control. Rezultatele acestor analize sînt arătate în tabela 3.

Rezultatele sînt mulţumitoare. Durata unei analize este de circa 1 1/2 ore.

Bibliografie

1. Marquardt, R. P. şi Luce, E. N. În: Analyt. Chem., **23**, 1951, p. 629.
2. Kemula, W., Pasciak, J. şi Sybolska D. În: Chem. Analit. (Warszawa), **6**, 1961, p. 807.
3. Chang, Ta, Chuang, Lo şi Karr, C. În: Analyt. Chim. Acta. **24**, 1961, p. 343.
4. Altshuller, A. P. şi Clemons, C. A. În: Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 466.
5. Smeykal, K., Hauthal, H. G. şi Engler, W. În: Chem. Tech., **14**, 1962, p. 732.
6. Pop, A. şi Dumitrescu, P. În: Rev. Chim. Acad. Rep. Socialiste de Roumanie (sub tipar).

Institutul Petrochim-Ploieşti

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Utilizarea plasmei în reacţiile chimice prezintă din ce în ce mai mult interes. O trecere în revistă a cercetărilor efectuate pînă în prezent permite să se tragă concluzia că cu ajutorul jetului de plasmă se pot realiza două categorii de reacţii chimice, şi anume reacţii de descompunere a substanţelor compuse în elemente, ca, de exemplu:

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$$
$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$
$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3/2O_2$$

sau reacţii de sinteză puternic endoterme.

În ceea ce priveşte sinteza acetilenei, cu ajutorul plasmei s-au încercat următoarele căi:

— introducerea de pulbere de carbon într-un jet de plasmă de hidrogen;

— utilizarea unui jet de plasmă de metan;

— introducerea metanului într-un jet de plasmă de argon.

Dintre cele trei procedee singurul care prezintă interes din punct de vedere economic este ultimul, datorită randamentelor mari în acetilenă. În jetul de plasmă de argon se introduce metanul sub un unghi de 90° printr-un inel răcit cu apă. Durata de contact a metanului în jetul de plasmă este de 0,5 milisecunde. Raportat la conţinutul în carbon al metanului folosit, 80,1% se găseşte sub formă de acetilenă, 7,1% sub formă de bioxid de carbon şi 7,1% sub formă de metan. Restul de 5,7% se găseşte sub formă de negru de fum. Temperatura calculată a jetului de plasmă de argon este de aproximativ 12 000°K

În ceea ce priveşte fabricarea acidului cianhidric cu ajutorul plasmei, s-au încercat următoarele căi:

— din elemente;

— din carbon şi amoniac;

— din metan şi azot;

— din amoniac şi metan.

Prima metodă, care constă din trecerea hidrogenului printr-un jet de plasmă de azot, folosind un electrod de grafit drept catod, care serveşte şi ca sursă de carbon în reacţie, duce la randamente de peste 50% în acid cianhidric raportat la cantitatea de electrod consumat. Ca subprodus principal se formează acetilena, cu un randament de 14%, precum şi hidrocarburi superioare, cu un randament de sub 2% faţă de cantitatea de electrod consumat. Restul de electrod consumat se colectează sub formă de pulbere fină. Un factor care limitează utilizarea acestui procedeu constă în viteza relativ mică cu care decurge volatilizarea grafitului (circa 1 g/min).

A doua metodă, care constă din trecerea unui curent de amoniac într-un jet de plasmă de azot, folosind un catod de grafit, duce la formarea de acid cianhidric, cu randamente de 39%, şi de acetilenă, cu un randament de 18%.

A treia metodă, care constă din folosirea unui catod de grafit, metan şi azot, cu un raport C:N de 1:7,7, duce la o conversie a electrodului în acid cianhidric şi acetilenă de 91,3% din cantitatea de electrod consumat.

A patra metodă constă din introducerea unui amestec stoechiometric de amoniac şi metan într-un jet de plasmă de argon sau de azot.

Randamentul de acid cianhidric şi acetilenă raportat la cantitatea de carbon din metanul folosit variază de la 60% în cazul jetului de plasmă din argon la 75% în cazul jetului de plasmă din azot.

Folosirea plasmei la fabricarea bioxidului de azot a permis în urma unor cercetări recente să se obţină din oxigen şi plasmă de azot un grad de conversie de 10—12%.

Încercarea făcută de a descompune oxidul de aluminiu în cele două elemente componente a dus pînă acum la randamente reduse.

Din punct de vedere economic, procedeele enumerate nu pot fi industrializate. Datorită consumului mare de energie electrică, de exemplu în cazul obţinerii acetilenei cu ajutorul plasmei, preţul de cost al acesteia este dublu în comparaţie cu procedeele uzuale. În aceeaşi situaţie se află şi acidul cianhidric.

În Franţa, la Feizin, a fost adoptată o metodă americană de depozitare a etilenei şi a altor hidrocarburi gazoase în zăcăminte de sare.

În cazul etilenei depozitul dispune de o capacitate de 20 000 t. Depozitul s-a realizat prin pomparea de apă în zăcămîntul de sare şi evacuarea saramurii formate. El are o formă cilindrică, cu o înălţime de 100 m şi un diametru de 30 m, avînd o capacitate de 70 700 m³. Se află la o adîncime de circa 800 m. Acest depozit reacţionează ca un rezervor-tampon între instalaţiile de cracare producătoare de etilenă şi instalaţiile consumatoare de etilenă.

Cercetări recente pentru găsirea unor produse care să topească zăpada şi gheaţa, cu efecte corosive minime, au dus la concluzia că un amestec conţinînd 75% fosfat tripotasic şi 25% formamidă dă cele mai bune rezultate. Deşi amestecul menţionat nu prezintă o acţiune corosivă, pentru extinderea utilizării lui se fac experimentări cu privire la acţiunea acestuia asupra betoanelor şi asupra ierbii.

Valorificarea clorului rezultat ca subprodus în industria sodei sub formă de clorură de calciu a devenit posibilă printr-un procedeu nou pus la punct în japonia. Procedeul, care constă din descompunerea clorurii de amoniu în clor şi amoniac, se realizează cu ajutorul clorurii cuproase, al aerului şi al unui exces de amoniac. Ca produs intermediar se formează un complex aminic de clorură cuprică, care, prin încălzire, se descompune în amoniac şi clorură cuprică. Deşi procedeul în sine este cunoscut de mai multă vreme, abia acum el poate fi aplicat în condiţii economice numai datorită faptului că recent s-a pus la punct o tehnologie nouă. Procedeul prezintă interes, întru-

cît la nivelul actual al producției mondiale de carbonat de sodiu prin procedeul amoniacal de 12 mil. t/an pot rezulta circa 8 mil. t clor anual, fără un excedent corespunzător de hidroxid de sodiu.

Datorită efectelor secundare pe care hormonii steroizi și derivații acestora le manifestă atunci cînd sînt administrați, o serie de cercetători și-au orientat atenția spre găsirea unor noi substanțe medicamentoase cu structură nesteroidică. În acest sens trebuie menționat indocinul — un agent cu o acțiune puternic antiinflamatorie folosit în tulburările artritice. Indocinul este din punct de vedere chimic acid 1-(*p*-clorbenzil)-5-metoxi-2-metilindol-3-acetic. În cazul în care este strict necesară și administrarea de steroizi, asocierea acestora cu indocin permite obținerea acelorași efecte cu cantități mult mai mici. Indocinul s-a dovedit a fi foarte activ și în tratamentul spondilozei reumatismale sau anchilozante.

Un alt medicament antiinflamator, în curs de largă experimentare, este acidul *N*-(2,3-xilil)-antranilic lansat sub numele de Ponstan, care reduce, ca și aspirina, durerea, inflamațiile și febra, fiind în același timp mult mai activ decît aceasta. Doi alți derivați ai acidului antranilic, mai activi decît Ponstanul, sînt abia la începutul experimentării clinice, și, deși după testele de laborator nu prezintă efecte secundare, concluzii definitive nu pot fi trase. Acestea sînt: Arlef — acidul *N*-α, α, α -trifluoro-*m*-tolilantranilic și CI 583 — acidul *N*-2,6-diclor-*m*-tolil-antranilic.

Biochimiștii universității Wisconsin au izolat recent o nouă formă de vitamină A, foarte pură, biologic activă. După părerea acestora, noul produs este forma metabolic activă a vitaminei A. Această formă a fost extrasă din ficatul unor șoareci hrăniți înainte de sacrificare cu forma acidă a vitaminei A, conținînd un atom de carbon radioactiv. Extractul radioactiv obținut, așa cum s-a arătat, a fost separat în patru fracțiuni cu ajutorul unei coloane cromatografice. Numai una dintre cele patru fracțiuni s-a dovedit a fi foarte activă din punct de vedere biologic.

O nouă particulă elementară denumită S^* a fost recent descoperită. Noua particulă nu are sarcină electrică. Viața noii particule este de 10^{-20}s.

În R. F. Germană s-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea hidrazinei care este larg utilizată în industria ierbicidelor, farmaceutică și drept catalizator într-o serie de reacții prin radicali liberi. Procedeul uzual constă din tratarea hipocloritului de sodiu cu amoniac la 130°C și 30 at, cu formare de monocloramină, care se descompune în hidrazină, clorură de sodiu și apă. Randamentul în hidrazină raportat la cantitatea de clor folosită este în acest procedeu de peste 60%. Pentru a se evita reacțiile secundare dintre hidrazină și monocloramină cu formare de clorură de amoniu și azot concentrația de hidrazină din masa de reacție se menține la 1—2%, fapt care constituie un dezavantaj important al acestui procedeu, ținînd seamă de cantitatea mare de combustibil necesară evaporării unor soluții atît de diluate.

În noul procedeu pus la punct de Bergbau Forschung, amoniacul și clorul reacționează în prezența unei cetone (butanona sau diferite pentanone), cu formare de diazociclopropan, din care se obține hidrazina. Ca subprodus se obține clorura de amoniu. Hidratul de hidrazină se obține din reacția stoechiometrică dintre diazociclopropan și cetonă în prezență de catalizatori acizi. Ketazina rezultată ca produs intermediar ($R_2C{=}N{-}N{=}CR_2$) este hidrolizată sub presiune la hidrat de hidrazină. Printr-o distilare extractivă se poate obține hidrazina anhidră. Prin reacția dintre diazociclopropan și acid sulfuric se obține sulfatul de hidrazină. Atît în cazul sulfatului cît și al hidratului de hidrazină cetona este recuperată și recirculată.

Randamentul total raportat la cantitatea de clor folosită în acest procedeu este de circa 90%. Investițiile sînt mai reduse decît în procedeul anterior. De asemenea este mai redus și consumul de abur, datorită căldurii de vaporizare mai reduse a cetonei față de cea a apei. Consumul de pentanonă pe tona de hidrazină este de circa 100 kg.

Institutul sovietic de combustibili fosili a pus la punct în complexul de la Selavat un nou procedeu de preparare a etilenei. Noul procedeu constă dintr-o oxidare parțială și poate fi realizat într-o instalație de cracare termică existentă.

Prin acest procedeu se evită formarea de depozite de carbon, iar pierderile de materii prime reprezentate de bioxidul de carbon format nu reprezintă decît 1% din conținutul în carbon al materiei prime de la care se pleacă. Folosind ca materie primă uleiuri minerale se obține un amestec conținînd 29% etilenă, 12% propilenă, 3% butilenă, 2,5% butadienă și 17% compuși aromatici. Dacă se pleacă de la etan, randamentul în etilenă crește la 70%. Dacă se pleacă de la propan se obțin 43% etilenă și 15% propilenă, iar dacă se pleacă de la butan se obțin 35% etilenă, 15% propilenă și butilenă și 3% butadienă.

Pentru extracția compușilor aromatici proveniți din procesele de reformare se folosește drept dizolvant selectiv o soluție apoasă de *N*-metilpirolidonă, cu o concentrație de 80—90%. Instalația de extracție se confecționează din oțel obișnuit, și operația de extracție se efectuează la temperaturi de 20—40°C, la presiunea atmosferică. Extractorul care funcționează în contracurent are o înălțime de 20 m. Prin acest procedeu se recuperează 99% din benzenul conținut și 97% din xilenul conținut. În acest procedeu nu există pierderi de dizolvant.

Un procedeu nou de obținere a aluminiului de foarte înaltă puritate a fost pus la punct în S.U.A. El constă dintr-o cristalizare continuă fracționată a unui curent de aluminiu lichid, cu o puritate de 99,5—99,8%, sub agitare energică. Lingoul obținut are o puritate de 99,97%, avînd un conținut foarte redus de magneziu, zinc, cupru, fier și siliciu.

Un procedeu original de obținere a pulberii de tungsten, aplicabil direct minereurilor, constă din electroliza acestora la o tensiune de 4 V și la temperatura de 1 000°C.

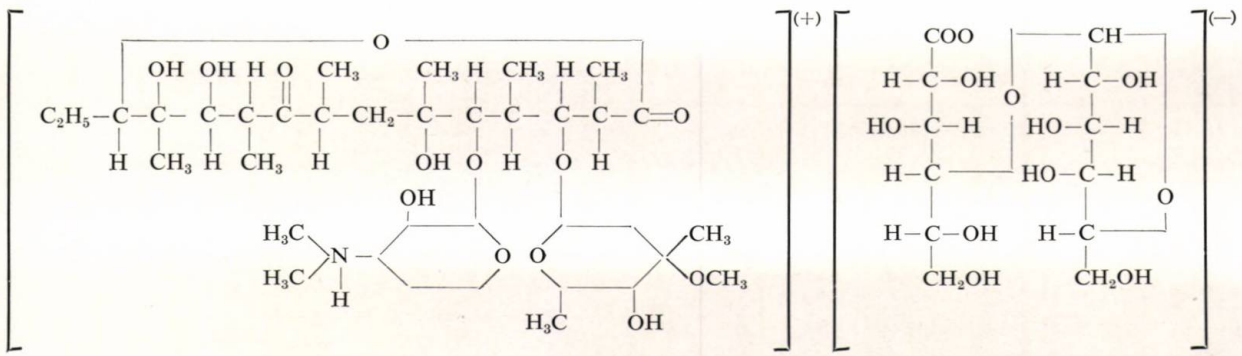
Pentru extragerea vanadiului din produsele petroliere, în Canada s-a pus la punct un procedeu care constă din cocsificarea deșeurilor de distilare primară. După măcinare cocsul este ars, iar cenușa rezultată este tratată cu acid sulfuric la 55°C sub agitare. Soluția filtrată este tratată apoi cu clorat de sodiu și cu amoniac. Se obține un precipitat de pentaoxid de vanadiu care este filtrat și apoi uscat la temperatura de 320°C. Precipitatul este apoi topit în atmosferă oxidantă, pentru a împiedica formarea de trioxid de vanadiu. Instalația este parțial automatizată.

H. W. Unterman, M. Cruceanu, C. Pal şi Elena Constantin

PREPARAREA LACTOBIONATULUI DE ERITROMICINĂ

Proprietăţile terapeutice remarcabile ale eritromicinei au stimulat cercetările pentru obţinerea unor derivaţi insolubili în apă, destinaţi administrării orale, sau a unor derivaţi solubili, pentru administrarea parenterală. Unul dintre derivaţii cei mai utilizaţi este lactobionatul, sarea acidului lactobionic cu eritromicina bază. Produsul, fabricat de firma Abbott Laboratories Limited London, este folosit pentru administrare parenterală, în cazurile cînd administrarea orală nu este posibilă, sau atunci cînd este necesară obţinerea unui nivel sanguin ridicat, în timp scurt. Spectrul său antibacterian este acelaşi ca şi al eritromicinei bază, fiind indicat atît în combaterea infecţiilor grele cauzate de stafilococi, streptococi şi pneumococi, cît şi în cazul infecţiilor cu alte microorganisme care prezintă rezistenţă faţă de alte antibiotice.

Formula structurală a lactobionatului de eritromicină este următoarea:



Eritromicină

Acid lactobionic

În literatura de specialitate sînt puţine date referitoare la obţinerea lactobionatului de eritromicină. Un brevet [1] foloseşte dizolvarea acidului lactobionic şi a eritromicinei bază în apă, respectiv acetonă, în proporţii stoechiometrice. După amestecarea soluţiilor, se evaporă pînă la sec, reziduul se redizolvă în apă, obţinîndu-se un produs cu activitatea 420 U/mg. După un brevet polonez [2], soluţiile alcoolice de acid lactobionic şi eritromicină bază se amestecă şi se concentrează la 60°C. După anhidrizare şi filtrare se precipită lactobionatul prin adăugare de 10 volume eter etilic. Precipitatul se usucă în exicator cu granule de P_2O_5. Randamentul este de 60%. Alte săruri solubile ale eritromicinei: ascorbatul [3], citratul, tartratul, maleatul, trioxiglutaratul [4], lactatul [5] se obţin, de asemenea, prin reacţii în dizolvanţi organici (metanol, acetonă, acetat de butil), urmată de concentrare în vid şi precipitare cu eter. În prospectul firmei menţionate se arată că lactobionatul este livrat sub forma unei pulberi sterile obţinute prin liofilizare.

În cadrul Fabricii de antibiotice-Iaşi — unde, alături de alte antibiotice, se produce şi eritromicina bază — a fost studiată problema obţinerii acestui derivat injectabil al eritromicinei. S-a urmărit să se obţină produsul printr-un procedeu cît mai simplu, care să permită folosirea instalaţiilor existente.

Partea experimentală

Încercările de a reproduce brevetul menţionat [1] au dat rezultate nesatisfăcătoare: randamente scăzute, produs finit necorespunzător. Cel de-al doilea brevet [2] se caracterizează prin randament scăzut, foloseşte dizolvanţi inflamabili şi volatili. În plus, nu indică modul în care se obţine pulberea sterilă de lactobionat.

În urma cercetărilor efectuate a fost stabilit un procedeu simplu de obţinere a lactobionatului de eritromicină, caracterizat ca invenţie de către Oficiul de Stat pentru Invenţii [6]. Procedeul constă din neutralizarea în mediu apos a unei suspensii de eritromicină bază cu o soluţie de acid lactobionic. Concentratul obţinut se filtrează prin filtrul Seitz, după care se usucă prin atomizare. Pulberea sterilă rezultată se condiţionează în flacoane. (Experienţele preliminare de uscare a concentratului apos prin liofilizare şi prin atomizare, studierea stabilităţii în diverse condiţii a produsului, au arătat că se poate folosi uscarea prin atomizare; durata foarte scurtă de menţinere la temperatura din atomizor nu prejudiciază calitatea produsului finit.)

Soluţia apoasă de acid lactobionic (100% gr/vol.) se prepară prin încălzirea la 50—60°C şi răcirea ulterioară la 2—3°C, înainte de utilizare. Suspensia de eritromicină se face în apă desalinată, răcită la 2°C, în scopul solubilizării unei cantităţi cît mai mari de antibiotic (solubilitatea eritromicinei în apă este mai mare la temperatură scăzută) cît şi pentru a se evita inactivarea sa în cursul reacţiei. Pentru acelaşi motiv, soluţia de acid lactobionic se adaugă prin pulverizare fină, sub agitare, evitînd astfel concentraţii locale ridicate de acid (*p*H scăzut).

La uscarea concentratului apos de lactobionat ($c = 45\,000$ — 50 000 U/ml), într-unul dintre atomizoarele existente în fabrică s-au adoptat în final următorii parametri: temperatura aerului cald la intrarea în atomizor 115—120°C, temperatura de ieşire a aerului 85—90°C, debitul de atomizare 7—9 l concentrat/h. Se obţine astfel un produs cu o umiditate mai mică de 2%.

Instalaţia folosită la verificarea pe scară industrială a procedeului stabilit şi la prepararea şarjelor experimentale, simplă şi redusă ca număr de utilaje, este redată schematic în figura 1.

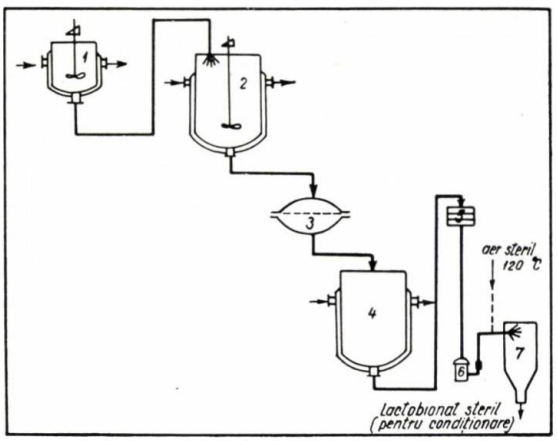


Fig. 1. Instalația experimentală pentru prepararea lactobionatului de eritromicină:

1 — vas pentru dizolvarea acidului lactobionic; *2* — vas pentru dizolvarea eritromicinei bază; *3* — druck-filtru; *4* — vas pentru depozitarea concentratului de lactobionat; *5* — filtru Seitz; *6* — vas de măsură; 7 — atomizor.

Produsul obținut prin procedeul descris corespunde Farmacopeei S.U.A. ed. XVI (p. 275), fiind comparabil în privința activității, caracteristicilor fizico-chimice și farmacodinamice cu produsul similar străin (tabela 1). De asemenea, stabilitatea lactobionatului de eritromicină și comportarea față de acțiunea diferiților agenți fizici sînt identice cu ale produsului străin [7].

Discuții

În procesul de obținere a sării solubile de eritromicină este necesar un mic exces de acid lactobionic față de eritromicina bază (excesul de acid este folosit și la prepararea unor săruri insolubile ca stearatul de eritromicină) [6]. Dacă se folosește cantitatea echivalentă sau mai mică de acid, lactobionatul prezintă o tendință de creștere a *p*H-ului soluției obținute prin dizolvarea produsului păstrat cîteva luni (*p*H-ul este 8—8,3, față de *p*H-ul 7—7,2 al produsului proaspăt preparat), deși activitatea miligramică se menține. Același fenomen a fost observat de B e d n i a g h i n a și colaboratorii [4] la citratul de eritromicină și atribuit unei scindări a sării, fără a se inactiva componentul antibiotic.

Produșii de descompunere care rezultă la obținerea lactobionatului după brevetul menționat [1] sau în urma îmbătrînirii artificiale [7] nu înrăutățesc caracteristicile farmacodinamice ale produsului *.

Produsul antrenat de aer la ieșirea din atomizor, depus în sacii de la filtrele de aer, poate fi recuperat prin redizolvare în apă, urmată de o nouă uscare. Din concentratul rămas eventual neatomizat se poate recupera cu ușurință eritromicina bază, prin precipitare în mediu alcalin, la cald. Spre deosebire de procedeele de obținere a altor săruri de eritromicină, în procedeul stabilit, pentru obținerea lactobionatului steril nu trebuie păstrate condiții de sterilitate decît la operațiile de uscare și condiționare.

Randamentul global al procedeului stabilit (inclusiv recuperările) este de circa 80% față de eritromicina bază luată în lucru.

Tabela 1

Caracteristici	Lactobinat atomizat			Produs liofilizat	Produs Abbott
	proba *I*	proba *II*	proba *III*		
Activitate, U/mg *	600	593	598	600	600
Solubilitate în apă	14,28	14,94	14,29	14,0	14,30
*p*H soluție 2%	7,15	7,10	7,20	7,13	7,13
Rotație specifică, °	−73,9	−71,5	−72,8	−71,8	−72,9
Umiditate, %	1,46	1,85	4,15	1,13	2,66
Cenușă sulfat	0,24	0,46	0,83	0,50	0,46

* Analizele microbiologice (dozarea difuzimetrică în agar, germene test *Sarcina luthea)* au fost efectuate de biolog M. R u s a n.

Concluzii

A fost stabilit un procedeu de preparare a lactobionatului de eritromicină care prezintă următoarele avantaje:

— se lucrează în mediu apos, evitîndu-se utilizarea dizolvanților organici volatili, toxici, inflamabili și costisitori;

— se evită operația de concentrare la vid;

— operația de uscare prin liofilizare, costisitoare și de lungă durată, este înlocuită prin atomizare, care este mai rapidă și ieftină, permițînd obținerea cu ușurință a produsului steril.

Procesul tehnologic este simplu, nu necesită instalații speciale, putînd fi ușor industrializat în fabricile de antibiotice. Produsul obținut este comparabil din punct de vedere calitativ cu produsul similar străin.

Bibliografie

1. H o f f h i n e, Ch. E. În: Brevet SUA 2761859 1956. (C. A. **50**, 1956, 16047 *f)*.
2. K o l e s i n s k a, J., U l a k, F. și U r b a n s k i, F. În: Brevet polonez 47977, 1964 (Ref. J. Him. 1964, 23 *H* 352 *P)*.
3. L a z a r e v a, E. N., K u t s k a i a, I. P., V a k u l e n k o, N. A. P r e o b r a j e n s k a i a, E. V. și G l a g o v s k a i a, H. S. În: Antibiotiki **7**, nr. 6, iun. 1962, p. 506—510.
4. B e d n i a g h i n a, N. P., S e r e b r e a k o v a, N. V. și S t o l ț, N. G În: Med. prom. SSSR **17**, nr. 10, oct. 1963, p. 16—18.
5. P i e r r e l, S. În: Brevet francez 1367842, 1964 (C. A. **62**, 1965, 6350 *e)*.
6. Invenție R.P.R. 43064 (înregistrat O.S.I. 18.07.1963, publicat 19.04.1964).
7. U n t e r m a n, H. W., C o n s t a n t i n, E și R u s a n, M. În: Farmacia **12**, nr. 10, oct. 1964, p. 625—628.
8. W a l a s e k, O. În: Brevet francez 1179208, 1954.

Primit în redacție la 12 iunie 1965

Fabrica de antibiotice-Iași, Serviciul cercetări

* Probele farmacodinamice au fost efectuate de către farm. Rada D ă n e ț.

Prevenirea noxelor la prelucrarea PVC

Stabilizatorii pentru policlorura de vinil constituie în general o sursă de noxe permanente atît la prelucrarea materialelor plastice, cît şi la sinteza compuşilor chimici respectivi.

În general, pentru stabilizarea policlorurii de vinil se folosesc diverşi compuşi de plumb, cum ar fi: litargă, fosfit bibazic de plumb, săpun neutru de plumb, săpun bibazic de plumb, carbonat bazic de plumb, sulfat tribazic de plumb, silicat de plumb, borat de plumb.

Sărurile de plumb sînt socotite ca stabilizatori cu cea mai mare pondere pe plan mondial. Pentru a ne da seama de ponderea pe care o ocupă sărurile de plumb în industria de prelucrare a materialelor plastice, este de ajuns să arătăm că dintr-un total de 453 t stabilizatori pentru PVC fabricaţi în Republica Socialistă România în anul 1964, 411 t au fost săruri de plumb.

Principala sursă de intoxicaţii cu săruri de plumb în industria de prelucrare a materialelor plastice şi în industria de stabilizatori pentru PVC o constituie aerosolii care, pătrunzînd în organism prin căile respiratorii, sînt o sursă sigură de intoxicaţii. S-a stabilit că acţiunea plumbului asupra organismului este cumulativă [1]. Dozele şi concentraţiile toxice de săruri de plumb variază după unii autori între 10 şi 20 mg/zi timp de cîteva săptămîni. Se citează, de asemenea, cazul unei intoxicaţii produse prin inspirarea unui mg de praf de plumb timp de cîteva luni [1].

Din practica industrială de la fabricarea stabilizatorilor pentru PVC s-a observat că principala sursă de noxe o constituie măcinarea şi ambalarea sărurilor de plumb. În ceea ce priveşte industria de prelucrare a materialelor plastice, focarul de infectare a aerului îl constituie dozarea şi malaxarea compoundurilor de PVC.

În ultimul timp, în practica industrială se observă pe plan mondial tendinţa de înlocuire a sărurilor de plumb sub formă de pulbere cu paste. În ceea ce priveşte pastele de săpunuri de plumb, atît neutre cît şi bazice, acestea se pot sintetiza foarte uşor în mediu de plastifiant (dioctilftalat, dibutilftalat, dioctilsebacat) şi de lubrifiant (ulei de transformator).

În acest sens există numeroase brevete şi referinţe în literatura tehnică de specialitate.

Un început bun a fost făcut şi în ţara noastră la fabrica SIN prin obţinerea unei paste de săpun de plumb destinată stabilizării compoundurilor din PVC pentru fabricarea de izolaţii electrotehnice. Pasta de săpun de plumb fabricată la fabrica SIN este un amestec de 60% dioctilftalat şi 40% săpun de plumb. Produsul este folosit în prezent la nivel industrial de Fabrica de mase plastice din Iaşi şi considerăm că generalizarea folosirii sale şi la Fabrica de mase plastice-Bucureşti ar crea posibilitatea scăderii noxelor de plumb.

Paste de săpunuri de plumb în plastifiant sau lubrifiant ar putea fi folosite, de asemenea, la fabricarea fitingurilor şi a ţevilor.

Este necesar ca o serie de alte produse, cum ar fi sulfatul tribazic de plumb şi stabiloplastul (silicat de plumb coprecipitat cu săpun de plumb) fabricaţi de uzina chimică « 9 Mai », să fie ampastate în loc să fie măcinate.

Ampastarea sulfatului tribazic de plumb şi a stabiloplastului este o problemă destul de uşoară, ea putîndu-se realiza fie cu ajutorul unui valţ pe principiul fabricării vopselelor frecate, fie pentru asigurarea unui coeficient mai ridicat de siguranţă împotriva noxelor; ampastarea se poate face într-o moară cu bile complet etanşă.

Atît pastele de săpunuri de plumb, cît şi cele de săruri anorganice de plumb, ambalîndu-se în ambalaje adecvate conform capacităţii utilajelor de prelucrare, înlătură contactul personalului de deservire din industria de prelucrare a materialelor plastice cu sărurile de plumb.

O atenţie insuficientă pe linie de protecţia muncii se acordă compuşilor de bariu — cadmiu, a căror utilizare este în creştere pe plan mondial.

Compuşii bariului provoacă lezarea cerebelului, a bulbului rahidian şi a ventriculelor [1]. Aceste lezări se manifestă sub diverse forme, în funcţie de cantitatea de bariu acumulată în organism. O cantitate de 0,2 g clorură de bariu este suficientă pentru a provoca o intoxicaţie. Doze imediat superioare provoacă accidente foarte grave.

Se consideră că sărurile de bariu insolubile nu ar fi toxice. Totuşi, sub acţiunea acidului clorhidric, săpunul de bariu se descopune în stomac, cu formare de clorură de bariu. Cercetările noastre recente au demonstrat că doze de 30—40 mg/kg corp provoacă moartea şobolanilor.

Deşi provoacă intoxicaţii în doze mai ridicate, manipularea compuşilor pe bază de cadmiu constituie, de asemenea, o sursă de noxe în industria materialelor plastice. Se consideră ca doză-limită admisă de cadmiu 0,0001 mg/1 aer.

Ar fi utilă fabricarea de paste din săpunuri de cadmiu-bariu. Acest lucru îl considerăm posibil întrucît atît la producţia de dale şi covoare cît şi la folii transparente se lucrează cu PVC plastifiat. Pe de altă parte, obţinerea săpunurilor de cadmiu şi de bariu direct din acizi graşi cu oxizii şi hidroxizii metalelor respective este cunoscută. Singura problemă care se pune este găsirea raportului optim plastifiant-săpunuri de bariu şi cadmiu, pentru ca acestea din urmă să nu se separe din amestec.

Folosirea ca agenţi de peptizare a bazelor aminice (mono-, di- sau trietanolamină) este foarte indicată.

Compuşii de staniu au un grad de toxicitate ridicat. Cu toate acestea, prezentîndu-se în general sub formă de produse vîscoase, aceşti stabilizatori nu prezintă un pericol de infectare a aerului prin aerosoli.

Aerosolii compuşilor de calciu şi zinc nu constituie în general o sursă de noxe.

În ceea ce priveşte săpunurile de magneziu, acestea prezintă de asemenea o acţiune toxică, folosirea lor fiind interzisă de unele farmacopee pentru ambalaje alimentare din PVC [3]. Lazarev şi colaboratorii consideră că respiraţia timp de 12 min într-o încăpere în care magneziul se află prezent în concentraţii de 4—6 mg/m³ aer duce la intoxicaţii.

Problema înlăturării noxelor care se datoresc aerosolilor sărurilor de Pb, Cd, Ba şi Mg, atît la fabricarea cît şi în industria de prelucrare a materialelor plastice, nu poate fi rezolvată printr-o ventilaţie forţată, excesivă. O astfel de ventilaţie nu ar putea decît să deplaseze aerosolii toxici şi să creeze surse noi de intoxicaţii.

Considerăm că o soluţie pentru scăderea noxelor în industria de prelucrare a materialelor plastice este producerea stabilizatorilor toxici sub formă de pastă.

Bibliografie

1. Lazarev, N. V. Substanţe chimice nocive în industrie, II, partea a II-a Bucureşti, I.D.T. 1953.
2. * * * În: Brevet R.F.G. 1072236, 1959. Velea I., Klang, M., Wexler, T., Cornilescu, D. şi Duinea, N. Contribuţii la stabilizarea policlorurilor vinilice cu săpunuri metalice Nota I. În: Rev. Chim. **16**, nr. 7, iul. 1965, p. 285.
3. Chevassus şi De Brouttelle. La stabilisation des clorures de polyvinyle Paris, Ed. Amphora, 1957.

SCURTE COMUNICARI

N. Totir şi I. Drăguşin: **Dozarea polarografică a pentaclornitrobenzenului**

Metodele existente în literatura de specialitate pentru dozarea pentaclornitrobenzenului, fungicid cu largă utilizare, sînt greoaie şi de lungă durată. Se indică o metodă polarografică [1] de dozare a pentaclornitrobenzenului din reziduuri, care foloseşte ca dizolvant metanolul. Această metodă nu se poate aplica însă decît la concentraţii mici de substanţă (0,5—15 μg), deoarece la concentraţii mai mari precipită substanţă activă.

În lucrarea de faţă se descrie o metodă de dozare polarografică a pentaclornitrobenzenului din produsele tehnice şi condiţionate, care foloseşte un dizolvant capabil să dea soluţii stabile la concentraţii mari de substanţă. Dintre dizolvanţii experimentaţi, cele mai bune rezultate au fost obţinute prin utilizarea dimetilformamidei, care dizolvă substanţa activă prin simplă agitare la temperatura camerei.

Folosind dimetilformamidă ca dizolvant şi clorură de litiu ca electrolit indiferent se obţin curbe clare,curentul de difuziune fiind proporţional cu concentraţia (fig. 1 şi 2). Curbele au fost înregistrate în domeniul 0,1—0,9 V, folosindu-se ca electrod de referinţă electrodul de mercur nepolarizabil.

Gruparea activă polarografic este grupa nitro. *p*H-ul soluţiei influenţează asupra potenţialului de semiundă, concentraţiile optime de lucru fiind stabilite pe baza unui studiu amănunţit.

Modul de lucru

— Pentru dozarea conţinutului în substanţă activă din pentaclornitrobenzenul tehnic se cîntăresc aproximativ 0,05 g produs şi se dizolvă în dimetilformamidă, prin simplă agitare la temperatura camerei, trecîndu-se cantitativ la balon cotat de 50 ml. Din soluţia astfel obţinută se pipetează 5 ml într-un balon cotat de 50 ml.

Se adaugă 25 ml dimetilformamidă, 5 ml soluţie-tampon, 1 ml soluţie gelatină 0,25% şi se aduce la semn cu soluţie apoasă de clorură de litiu 5%.

Soluţia-tampon se prepară astfel: la 100 ml amestec de acizi H_3PO_4 0,04 *n*, CH_3COOH 0,04 *n* şi H_3BO_3 0,04 *n* se adaugă 100 ml NaOH 0,2 *n*.

— Pentru dozarea conţinutului de substanţă activă din produsele condiţionate cu talc se cîntăreşte o cantitate de produs care să conţină aproximativ 0,1 g pentaclornitrobenzen. Prin agitare la temperatura camerei cu o cantitate determinată de dizolvant (20—30 ml) se dizolvă substanţa activă din produs. Se filtrează parţial, iar o parte măsurată din dizolvantul care conţine substanţa activă se aduce la balon

Fig. 1. Polarograma pentaclornitrobenzenului tehnic.

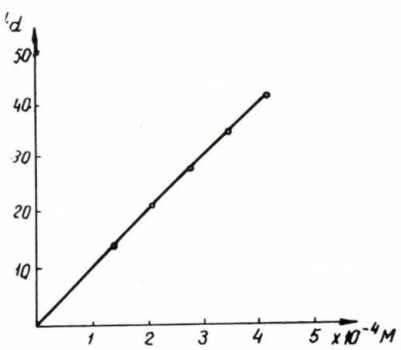


Fig. 2. Curba de etalonare pentru analiza pentaclornitrobenzenului. Punctele corespund concentraţiilor:
$1{,}37 \cdot 10^{-4}$ *M*; $2{,}08 \cdot 10^{-4}$ *M*; $2{,}78 \cdot 10^{-4}$ *M*; $3{,}48 \cdot 10^{-4}$ *M* şi $4{,}17.10^{-4}$*M*.

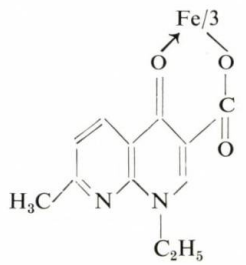
cotat de 50 ml. În continuare se procedează ca în cazul analizei produselor tehnice. Metoda elaborată permite dozarea rapidă a conţinutului de substanţă activă din produsele tehnice sau condiţionate pe bază de pentaclornitrobenzen. Rezultatele obţinute sînt precise şi reproductibile în limita erorilor inerente metodei polarografice. Durata unei determinări este de aproximativ o oră.

Combinatul chimic Borzeşti

I. Dick şi N. Murgu: **Determinarea spectrofotometrică a Fe (III) în prezenţa elementelor însoţitoare mai frecvente cu acidul nalidixic**

Într-o lucrare anterioară s-a propus acidul *N*-etil-7-metilnaftiridonic (acid nalidixic) drept reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a Fe (III)[1], iar într-o altă publicaţie s-a propus o metodă rapidă pentru dozarea acidului nalidixic, un acid cu însuşiri fiziologice importante (Negram)[2].

Acidul *N*-etil-7-metilnaftiridonic formează cu Fe (III) un complex cu un ciclu de şase atomi:



de culoare galbenă. Sensibilitatea reacţiei este de 0,45 μg Fe/ml.

Specificitatea deosebit de mare a acestei reacţii permite separarea Fe (III) dintr-un amestec cu Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, elemente care nu jenează dozarea chiar în concentraţii mari.

Reactivii utilizaţi

Se utilizează o soluţie de 0,1% sare de sodiu a acidului nalidixic în apă. Soluţia de clorură ferică pentru stabilirea curbei-etalon are concentraţia de 109,7% μgFe (III))/ml.

Se utilizează, de asemenea, soluţii de $MnSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$ p.a.

*p*H-ul este reglat între 3 şi 5.

Metoda permite dozarea Fe (III) în prezenţa elementelor din grupa a III-a analitică, în proporţiile arătate în tabela 1 prin interferenţe.

Din examinarea acestei tabele se constată că metoda de determinare a Fe (III) cu ajutorul acidului nalidixic permite determinarea acestui element în prezenţa principalelor elemente care îl însoţesc pînă la următoarele raporturi:

Fe : Al = 1 : 2,5; Fe : Cr = 1 : 25;
Fe : Mn = 1 : 265; Fe : Co = 1 : 500;
Fe : Ni = 1 : 500.

1. * * * În: Acta Chim. Hung. **28**, 1961, p. 199.

Tabela 1

Fe, μg/ml	Al, μg/ml	Cr, μg/ml	Mn, μg/ml	Co, μg/ml	Ni, μg/ml	$E^{410}_{1\ cm}$	Raport Fe:*Me*
6,60	—	—	—	—	—	0,610	—
6,60	16,5	—	—	—	—	0,610	1:2,5
6,60	33	—	—	—	—	0,450	1:5
6,60	—	165	—	—	—	0,620	1:25
6,60	—	330	—	—	—	0,750	1:50
6,60	—	—	874	—	—	0,620	1:132
6,60	—	—	1 748	—	—	0,630	1:265
6,60	—	—	3 496	—	—	0,650	1:530
6,60	—	—	—	3 300	—	0,615	1:500
6,60	—	—	—	6 600	—	0,660	1:1 000
6,60	—	—	—	—	3 300	0,620	1:500
6,60	—	—	—	—	6 600	0,670	1:1 000

Tabela 2

Fe probă aliaj, μg	Fe adăugat, μg	E^{410}_{1cm}	Fe găsit, μg	Fe dif., μg	Fe găsit, %	Eroare, %
10,38	—	0,94	10,17	0,21	4,09	−0,08
5,19	10,97	1,50	16,20	0,04	—	−0,02

Probele în care fierul este prezent ca Fe^{2+}, acesta se va oxida la Fe^{3+}, procedînd apoi după tehnica arătată.

Aplicații practice: Determinarea fierului din feromangan

Pentru verificare, metoda s-a aplicat la determinarea fierului dintr-un feromangan cu următoarea compoziție: Mn = 93%; C = 0,5%; Si = 2%; P = 0,3%; S = 0,03%; Fe = 4,17%.
S-au cîntărit 0,4980 g aliaj feromangan și s-a dezagregat pe cale umedă folosind acidul azotic concentrat. Se evaporă acidul azotic pînă la uscare.
Pentru insolubilizarea silicei se tratează reziduul în două rînduri cu cîte 2 ml acid clorhidric concentrat și se evaporă la sec. Se reia reziduul cu apă caldă, se filtrează într-un balon cotat de 100 ml, aducîndu-se soluția la *p*H = 3—4.
Se pipetează 0,5 ml din această soluție într-un balon cotat de 10 ml, se adaugă 5 ml soluție 0,1% sare de sodiu a acidului nalidixic, se completează la semn cu apă distilată. Drept probă-martor se utilizează apa distilată. Citirile se fac la 410 mμ.
Pentru verificarea exactității determinării se lucrează și cu adaos de probă-etalon. În tabela 2 se dau determinările fierului din feromangan.
Din examinarea tabelei 2 se constată că metoda propusă dă rezultate bune la determinarea fierului din feromangan.

Concluzii

Se descrie o metodă spectrofotometrică pentru dozarea Fe(III) cu *N*-etil-7-metil-naftiridon-Na (sare de sodiu a acidului nalidixic), în prezența Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, elemente care însoțesc Fe(III) mai frecvent și în special în diversele sale aliaje.
Se recomandă o metodă pentru dozarea Fe(III) din feromangan.

1. Dick, I. și Murgu, N. În: Rev. Chim. **15**, nr. 12, dec. 1964, p. 756.
2. Murgu, N. În: Die Pharmazie **19**, 1964, p. 724.

O. Greculescu: **Metodă de dozare a sulfului nativ din minereuri**

Metoda aplică extracția cu CCl_4 în creuzet filtrant G4.
Modul de lucru este următorul: se cîntărește într-un creuzet filtrant G4, adus în prealabil la greutate constantă la 105°C, 0,5—1 g minereu.
Se pune creuzetul într-un pahar Berzelius cu o capacitate mică (pentru a se recupera tetraclorura) și se toarnă peste minereu 15—20 ml CCl_4, încălzită aproape de punctul de fierbere. Se lasă să se scurgă bine CCl_4 și se repetă operația de 5—6 ori, deci se consumă circa 100—120 ml CCl_4. După ce s-a efectuat ultima spălare și s-a scurs bine CCl_4 se pune creuzetul în etuvă la 105°C și se cîntărește după circa două ore.
Calculul se face după formula:

$$S_{nativ},\ \% = \frac{M - m}{g}\ 100,$$

în care:

M este creuzetul cu minereu înainte de extracție;
m — creuzetul cu minereu după extracție;
g — cantitatea de minereu luată în lucru.

Institutul de Cercetări Miniere

N. Zaharia, O. Leoveanu, V. Pilea, F. Bucur și I. Selmiciu:

Influența greutății volumetrice a unor substanțe medicamentoase în tehnologia comprimării

Importanța cunoașterii factorilor fizici ce condiționează procesul comprimării a determinat în ultimii ani efectuarea a numeroase studii, întreprinse de diverși cercetători, ca: Higuchi și colaboratorii[1—8], Münzel și Seth[9—12], Maly și colaboratorii[13—15], Chalabala[16, 17], Mahkamov[18, 19], Nosoviţkaia[20,21], Train și colaboratorii[22, 23], Shotton[24—26]. Compresibilitatea pulberilor, respectiv capacitatea lor de a căpăta și păstra prin presare o anumită formă, de o anumită dimensiune, este în funcție de proprietățile volumetrice ale acestora, caracterizate printr-o serie de constante, cum sînt: greutatea volumetrică, porozitatea, coeficientul de compresiune, fluiditatea etc., constante care se găsesc în interdependență.
În scopul de a pune în evidență această interdependență, s-a modificat experimental greutatea volumetrică la cîteva substanțe, folosindu-se o serie de procedee fizico-chimice, și s-a constatat în final modificarea și a celorlalte constante.
Prin greutate volumetrică sau greutate specifică a unei pulberi se înțelege greutatea unității de volum din acea pulbere. Fluiditatea pulberilor este exprimată prin cantitatea de pulbere (în grame) ce se scurge într-o secundă printr-un dispozitiv special construit.
Coeficientul de compresiune *K* al unei pulberi este dat de valoarea raportului dintre înălțimea pulberii din matriță H_1 și înălțimea comprimatului obținut H_2, lucrînd la presă hidraulică cu 1 000 kg/cm².

Cunoscîndu-se coeficientul de compresiune *K* al unei pulberi, se poate afla porozitatea ei π, folosind formula propusă de Nosoviţkaia și colaboratorii[20].

Partea experimentală

Determinarea greutății volumetrice. Greutatea volumetrică a fost determinată în felul următor: s-au introdus cantități mici, cîte 50 g din fiecare pulbere, în cîte un cilindru gradat de 250 ml, percutîndu-se lateral cilindrul, pînă la realizarea unei tasări optime a pulberilor, respectiv pînă la obținerea unui volum constant. S-a citit apoi volumul, împărțindu-se ulterior greutatea pulberii la volumul găsit.
Determinarea fluidității pulberii. Fluiditatea a fost determinată astfel: s-au introdus cîte 50 g din fiecare pulbere într-o pîlnie de sticlă uscată, avînd următoarele caracteristici: diametrul 100 mm, unghiul conului 60°, tija tăiată în unghi drept, la o distanță de 7 mm de la vîrful conului, și diametrul interior al tijei de 8 mm. Orificiul intern al pîlniei a fost închis în prealabil cu un dop de cauciuc, prins de un fir metalic subțire. Pîlnia a fost fixată pe un dispozitiv vibrator electric, sub ea așezîndu-se un vas

Tabela 1

Substanţe testate \ Determinări	Greutatea volumetrică, $\frac{G}{V}$	Coeficientul de compresiune, $K = \frac{H_1}{H_2}$	Fluiditatea, g/s	Greutatea, g	Porozitatea, %
Amilobarbitural sodic	0,30	8,8	0	0,36	88
Clorquinaldol (Sterozan)	0,31	8,8	0	0,40	88
Iodoclorhidroxiquin (Vioform)	0,35	8,2	0	0,56	87
Meprobamat	0,43	5,0	0	0,58	80
Acid feniletilbarbituric	0,50	3,57	0,80	0,82	73
Fenacetină	0,55	3,45	0,95	0,98	71
Acid acetilsalicilic	0,55	3,40	1,10	1,00	70
Amidopirină	0,71	2,60	1,60	1,10	61

colector de 250 ml. Cu ajutorul firului metalic s-a scos la un moment dat dopul, cronometrîndu-se timpul în care s-a scurs toată pulberea.

Fluiditatea s-a exprimat în g/s.

Determinarea coeficientului de compresiune. Coeficientul de compresiune K a fost determinat utilizîndu-se o presă hidraulică, la care s-au adaptat o matriţă şi un poanson cu diametrul de 13 mm. Umplerea matriţei s-a făcut manual. Înălţimea pulberii din matriţă şi a comprimatelor a fost măsurată cu un şubler.

S-a lucrat invariabil la o presiune de 1 000 kg/cm^2.

Factorul de compresiune K este dat de valoarea raportului dintre înălţimea pulberii din matriţă şi înălţimea comprimatului obţinut:

$$K = \frac{H_1}{H_2}.$$

Determinarea porozităţii. Porozitatea pulberii a fost calculată folosind formula următoare:

$$\pi = 1 - \left(\frac{1}{K}\right) \cdot 100$$

în care K reprezintă coeficientul de compresiune.

Pentru a ilustra practic valabilitatea interdependenţei dintre aceste proprietăţi fizice, au fost alese pulberi dintre cele mai greu compresibile: iodoclorhidroxiquin (Vioform); clorquinaldol (Sterosan); acid acetilsalicilic; fenacetină; amidopirină; meprobamat; acid etilizoamilbarbituric (Dormital); acid feniletilbarbituric.

Rezultatele sînt menţionate în tabela 1.

După cum se vede din tabelă, pulberile cu o fluiditate nulă au un coeficient de compresiune mare.

Totodată, se poate observa că la valorile greutăţilor specifice ale pulberilor, luate în ordine crescîndă, corespund valori ale coeficienţilor de compresiune şi porozitate situate în ordine descrescîndă.

De asemenea, se mai poate constata şi existenţa unei corespondenţe stricte între valorile greutăţilor specifice ale pulberilor şi acelea ale greutăţii comprimatelor obţinute, dacă volumul matriţei se menţine constant la toate pulberile.

Din interpretarea acestor rezultate reiese că compresibilitatea unei pulberi este invers proporţională cu presiunea specifică de compresiune, şi această concluzie poate fi explicată prin faptul că suprafaţa totală de contact este mai mare la pulberile cu porozitate mare.

Pe de altă parte, cantitatea de substanţe liante care se adaugă pentru a mări capacitatea de legare a pulberilor va fi cu atît mai mică, cu cît compresibilitatea pulberilor va fi mai mare.

În sfîrşit, deoarece un coeficient de compresiune ridicat este caracteristic pulberilor cu dispersibilitate mare, cantitatea de umectant utilizată la granulare creşte.

În continuarea acestui studiu, s-a modificat experimental dispersibilitatea pulberilor prin diferite procedee fizico-chimice.

Astfel, iodoclorhidroxiquinul (Vioformul) şi clorquinaldolul (Sterozanul) au fost granulate cu mucilag de gelatină, cu şi fără laurilsulfat de sodiu, granulele fiind mai întîi uscate şi apoi pulverizate. Acidul acetilsalicilic a fost recristalizat din alcool etilic. Fenacetina, meprobamatul şi amidopirina au fost topite şi pulverizate după răcire, sau turnate sub agitare în apă, apoi uscate şi pulverizate. Acidul etilizoamilbarbituric (Dormital) şi acidul feniletilbarbituric au fost transformate în săruri de sodiu. Pe toate aceste pulberi s-au făcut determinările menţionate.

Rezultatele sînt prezentate în tabela 2.

Din analiza datelor prezentate, se vede că la toate produsele, cu excepţia amidopirinei, prin modificările aplicate au crescut greutatea specifică, fluiditatea şi greutatea comprimatului şi a scăzut coeficientul de compresiune.

Se observă că laurilsulfatul de sodiu nu măreşte semnificativ greutatea specifică a pulberilor hidrofobe; utilizarea lui, însă, uşurează umectarea şi granularea produselor.

Din interpretarea acestor date rezultă că este recomandabil să se modifice dispersibilitatea pulberii, pentru a se obţine produse cu o greutate specifică mărită şi o fluiditate mai bună.

Acest fapt prezintă o importanţă deosebită, în special pentru obţinerea tabletelor prin comprimare « directă », procedeu ce se afirmă în prezent din ce în ce mai mult.

Din experimentările efectuate rezultă următoarele concluzii:

Între greutatea specifică, coeficientul de compresiune, fluiditatea şi porozitatea pulberilor studiate există o anumită interdependenţă.

Mărirea artificială a greutăţii specifice determină modificarea corespunzătoare a celorlalte caracteristici ale pulberilor, favorizînd la rîndul ei obţinerea unor tablete de calitate superioară, atît în cazul folosirii procedeelor clasice de comprimare cît şi, mai ales, în acela al comprimării directe.

1. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A. ed. Sci. 41, nr. 1, ian. 1952, p. 93.
2. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A., ed. Sci., 42, nr. 2, febr. 1953, p. 194.

Tabela 2

Substanţe testate \ Determinări	Greutate volumetrică		Coeficient de compresiune		Fluiditate		Greutate		Observaţii
	înainte	după	înainte	după	înainte	după	înainte	după	
Iodoclorhidroxiquin (Vioform)	0,35	0,57 0,57	8,2	4,6 4,6	—	3,4 3,9	0,56	1,06 1,10	Mucilag Mucilag L.S.S.
Clorquinaldol (Sterozan)	0,31	0,46 0,50	8,8	4,6 4,3	—	2,5 2,8	0,40	0,80 0,88	Mucilag Mucilag L.S.S.
Acid acetilsalicilic	0,55	0,66	3,4	2,5	1,1	6,2	1	1,38	Recristalizare din alcool
Fenacetină	0,55	0,74 0,66	3,15	2,6 3	0,95	2 1	0,98	1,18 1	Topit Topit cu apă
Amidopirină	0,71	0,62 0,55	2,6	3,1 4	1,6	1,3 1,2	1,10	0,90 0,72	Topit Topit cu apă
Meprobamat	0,43	0,62 0,59	5	3 3,1	—	0,86 0,77	0,58	1,04 1	Topit Topit cu apă
Amilobarbitural	0,30	0,55	6,7	2,4	—	0,45	0,36	1,18	Înainte = acid După = sodic
Acid feniletilbarbituric	0,50	0,54	3,70	2,7	0,80	4	0,82	1,10	Înainte = acid După = sodic

3. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A., ed. Sci, **44**, nr. 4, apr. 1955, p. 223.
4. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A, ed. Sci, **45**, nr. 8, aug. 1955, p. 494.
5. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A., ed. Sci, **45**, nr. 1, ian. 1956, p. 51.
6. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A., ed. Sci, **45**, nr. 7, iul. 1956, p. 482.
7. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A., ed. Sci, **45**, nr. 5, mai 1956, p. 354.
8. Higuchi, T. şi colab. În: J. A. Ph. A., ed. Sci, **49**, nr. 1, ian. 1960, p. 35.
9. Münzel, K. şi colab. În: Pharm. Acta, Helv., **32**, nr. 8, aug. 1957, p. 321.
10. Seth, P. L. şi colab. În: Pharm. Ind. **20**, nr. 1, ian. 1958, p. 7 şi 50.
11. Seth, P. L. şi colab. În: Pharm. Ind. **20**, nr. 8, aug. 1958, p. 345.
12. Seth, P. L. şi colab. În: Pharm. Ind. **21**, nr. 1, ian. 1959, p. 9.
13. Maly, J. şi colab. În: Ceskosl. Farm . **10**, nr. 3, mart. 1961, p. 145.
14. Maly, J. şi colab. În: Ceskosl. Farm. **11**, nr. 7, iul. 1962, p. 337.
15. Maly, J. şi colab. În: Pharm. Ind., **25**, nr. 10, oct. 1963, p. 573.
16. Chalabala, M. şi colab. În: Die Pharmazie, **16**, nr. 9, sept. 1961, p. 461.
17. Chalabala, M. şi colab. În: Ceskosl. Farm., **10**, nr. 6, iun. 1961, p. 290.
18. Mahkamov, N. În: Med. Prom. **12**, nr. 1, ian. 1958, p. 58.
19. Mahkamov, N. În: Med. Prom., **15**, nr. 1, ian. 1961, p. 29.
20. Nosoviţkaia, D. şi colab. În: Med. Prom., **14**, nr. 4, apr. 1960, p. 18.
21. Nosoviţkaia, D. şi colab. În: Med. Prom., **15**, nr. 12, dec. 1961, p. 29.
22. Train, D. şi colab. În: J. Pharm. Pharmacol, **8**, nr. 12, dec. 1956, p. 745.
23. Train, D. şi colab. În: J. Pharm. Pharmacol. Supliment, **11**, 1959, p. 261 T.
24. Shotton, E. şi colab. În: J. Pharm. Pharmacol. Supliment, **12**, 1960, p. 87 T.
25. Shotton, E. şi colab. În: J. Pharm. Pharmacol. Supliment, **13**, 1961, p. 144 T.
26. Shotton, E. şi colab. În: J. Pharm. Pharmacol. Supliment, **15**, 1963, p. 106 T.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

T. Sişman şi G. Enache: **Separarea şi purificarea hormonilor retrohipofizari (Ocitocina şi Vasopresina)**

În ultimul timp, datorită noilor metode de cercetare, s-a reuşit izolarea şi purificarea celor două principii hormonale din neurohipofiză (retrohipofiză), şi anume Ocitocina (hormon ocitocic) şi Vasopresina (hormon vasopresic şi antidiuretic). Ambele substanţe funcţionale au fost condiţionate sub formă de soluţii injectabile, titrate biologic sub denumiri diferite. Cei doi hormoni retrohipofizari, de greutate moleculară aproximativ 1 000 (ocitocina = 1 010; vasopresina = 1 080) au structură octapeptidică, conţinînd opt aminoacizi, din care şase sînt comuni ambilor hormoni, iar doi aminoacizi sînt diferiţi.

Cercetările pentru separarea şi purificarea sau numai purificarea hormonilor retrohipofizari au fost axate pe trei căi diferite prin:

a) precipitări diferenţiale;
b) cromatografie pe coloană;
c) distribuţie în contracurent.

Avînd drept scop separarea celor doi hormoni cu acţiune specifică diferită, înlăturarea manifestărilor de intoleranţă, precum şi obţinerea de produse medicamentoase de un înalt grad de purificare, la întreprinderea Biofarm au fost executate o serie de lucrări laborioase de cercetare şi experimentare, care, în final, au permis autorilor să ajungă la următoarele concluzii:

— metodele chimice de separare nu au condus la rezultatele scontate;

— prin folosirea permutitului negru (Natural-Zeolite B.D.H.), a permutitului galben fără amoniac şi a permutitului galben pentru dozarea ureei (Merck), s-au obţinut rezultate nesatisfăcătoare în ceea ce priveşte randamentele şi puritatea;

— folosind cromatografia pe coloană de permutit tip Follin (Th. Schuchardt — München) s-au separat cei doi hormoni în stare de puritate avansată cu randamente optime; este necesară observarea strictă a parametrilor nedescrişi în literatura de specialitate (spălarea pînă la *p*H-ul neutru al apei).

Bazaţi pe aceste concluzii, după multiple experimentări, autorii au elaborat o tehnică sigură şi precisă de separare şi purificare. În principiu, fazele de lucru sînt următoarele: activarea şi spălarea permutitului; extracţia apoasă a materialului glandular; separarea prin cromatografiere a celor doi hormoni; purificarea ocitocinei; eluarea vasopresinei; separarea vasopresinei.

Activarea permutitului se face în mediu acid şi alcalin, după care se spală cu apă distilată pînă la *p*H=7.

La toate aceste operaţii, ca de altfel şi la următoarele, se iau măsuri suplimentare pentru a nu permite dezvoltarea microorganismelor şi a substanţelor piretogene. Extractul apos, centrifugat, de hipofiză posterioară este trecut prin coloana de permutit.

Ocitocina împreună cu substanţele proteice balast rămîn în soluţie (extract), iar vasopresina este adsorbită pe coloană.

Se purifică ocitocina prin fierbere în mediu de acid acetic. Drept conservant se adaugă tricrezol. Pentru verificarea calităţii se determină:

— conţinutul în hormon ocitocic exprimat în U.I./ml;

— conţinutul în hormon vasopresor ca substanţă contaminantă (maximum 5% faţă de conţinutul în hormon ocitocic, exprimat în U.I./ml);

— apirogenitatea soluţiei;

— lipsa de albumine.

Eluţia hormonului vasopresor de pe coloană se face cu o soluţie 10% de clorură de sodiu. Se îndepărtează clorura de sodiu şi se purifică vasopresina.

Pentru verificarea calităţii se determină:

— activitatea vasopresoare exprimată în U.I./ml;

— conţinutul în hormon ocitocic, ca substanţă contaminantă exprimată în U.I./ml;

— apirogenitatea soluţiei;

— lipsa de albumină;

— conţinutul în clorură de sodiu la $^0/_{00}$.

Toate operaţiile de extracţie şi purificare se execută aseptic.

Biofarm — fabrică de medicamente, Bucureşti

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

MĂSURI PENTRU SPORIREA PRODUCŢIEI DE MEDICAMENTE

La fabrica «Terapia» — Cluj se execută lucrări pentru darea în exploatare a sălii de autoclave de înaltă presiune şi de reacţii specifice la unitatea nouă şi mărirea capacităţii de producţie la secţia cloramfenicol de la 8 la 11 t/an. De asemenea, se prevăd îmbunătăţirea tehnologiilor de fabricaţie la secţiile antitusin, opagraf, hidrazidă, reorganizarea fluxului tehnologic la secţia fiolaj şi dotarea acesteia cu un nou tip de maşină de spălat fiole. Aceste măsuri vor contribui la realizarea peste planul anual a 1 500 kg hidrazidă, cloramfenicol racemic şi cloramfenicol activ, a 1 000 kg gluconat de calciu substanţă şi a 24 kg clordiazepoxid.

UZINA DE METALE ŞI ALIAJE NEFEROASE DIN BUCUREŞTI

În cadrul industriei de metale neferoase a început să funcţioneze în acest an o nouă unitate: Uzina de metale şi aliaje neferoase din Bucureşti.

Noua uzină prelucrează deşeurile de metale şi aliaje neferoase colectate din ţară. În prima etapă s-au constuit două secţii de bază: secţia de plumb şi aliaje pe bază de plumb, cositor şi antimoniu, a cărei primă linie a intrat în funcţiune cu aproape cinci luni înainte de termen, şi secţia de cupru şi aliaje de cupru, în curs de dare în funcţiune.

Uzina este prevăzută cu procese tehnologice mecanizate şi în parte automatizate. În uzină funcţionează un laborator central pentru analiza materiilor prime şi auxiliare şi a produselor finite şi două laboratoare pentru secţiile tehnologice.

Majoritatea utilajelor cu care este dotată uzina au fost realizate la uzinele «23 August» — Bucureşti, «Independenţa» — Sibiu şi «Unio» — Satu-Mare.

VALORIFICAREA PRODUSELOR REZIDUALE

În scopul valorificării produselor reziduale, la Combinatul chimic — Borzeşti a fost construită o instalaţie care utilizează acidul clorhidric rezidual provenit de la clorurările organice. Pe baza tehnologiei puse la punct în combinat se obţine clorură de calciu de înaltă puritate, livrată integral la export.

De asemenea, s-au rezolvat în fază de laborator separarea şi purificarea tetraclorurii de siliciu reziduale, rezultată de la fabricarea clorurii de aluminiu. Noul procedeu va permite realizarea unei producţii anuale de cel puţin 400 t de tetraclorură de siliciu, produs folosit în industria lacurilor şi a cauciucurilor siliconice.

Cronică

Al XXXVI-lea Congres internațional de chimie industrială

Organizat sub auspiciile Societății de chimie industrială, asociație internațională cu sediul la Paris, al XXXVI-lea Congres internațional de chimie industrială se va ține la Bruxelles la 12—16 septembrie 1966. Organizarea acestei manifestări a fost încredințată Federației industriilor chimice din Belgia și ramurii belgiene a Societății de chimie industrială.
Atît conferințele plenare cît și comunicările vor avea temele din domeniile:
1) organizarea cercetării;
2) probleme tehnice generale ale industriei chimice;
3) combustibili;
4) științe nucleare;
5) metalurgie;
6) industrii chimice minerale;
7) industria silicaților;
8) petrochimie și carbochimie;
9) industrii fotografice, farmaceutice și de materii colorante;
10) industrii organice diverse;
11) industrii alimentare și agricole;
12) organizare industrială și socială.

Al XI-lea Congres internațional de istoria științei

Al XI-lea Congres internațional de istoria științei a avut loc în Polonia la Varșovia între 24 și 26 august și la Cracovia, între 28 și 29 august 1965. Programul acestei manifestări a fost:
I. Probleme generale privind istoria științei.
II. Istoria științei omului (antropologie culturală, sociologie, psihologie, entnologie).
III. Istoria științelor exacte și a științelor pămîntului (matematici, fizică, chimie, astronomie, geologie, geografie, geodezie și geofizică).
IV. Istoria științelor biologice (inclusiv biologia medicală).
V. Istoria tehnologiei și a științelor tehnologice.
De asemenea, la 30—31 august a avut loc, în continuare, la Cracovia, un simpozion special intitulat « *Trecutul și viitorul științei* », în care s-a subliniat importanța care îi revine istoriei evoluției științei pentru planificarea cercetării științifice.

Al II-lea Congres internațional de inginerie chimică, aparatură chimică și automatizare

CHISA, al II-lea Congres internațional de inginerie chimică, aparatură chimică și automatizare, a avut loc de la 12 pînă la 19 septembrie 1965 la Marianske Lasne (R. S. Cehoslovacă).
La ședința plenară, care în 12 septembrie a deschis congresul, au vorbit P. V. Danckwerts (Cambridge — Anglia) despre « *Știința ingineriei chimice — prezentul și viitorul* » și F. Kozesnik (Praga — R. S. Cehoslovacă) despre « *Cibernetica și automatizarea industriei* ». Programul tehnico-științific al congresului, care a cuprins peste 300 de lucrări, a fost divizat pe secțiile « *Schimbul termic și cinetica de reacție* » (cu ședințe referitoare și la cataliză), « *Procese de schimb de substanțe* » (cu ședințe referitoare și la difuziune, cristalizare și uscare, extracție și rectificare), « *Hidrodinamică* » (cu ședințe referitoare și la straturi fluidizate și curgeri în două faze, curgerea lichidelor și a gazelor, lichide nenewtoniene), « *Aparate chimice și materiale de construcție* » (cu ședințe și despre filtrare, centrifugare, calculări de rezistență și stabilitate), « *Automatizare* » (cu ședințe și despre analiza proceselor, optimare și ghidare, tehnica măsurii și reglajului) etc.

Prima conferință internațională de analiză termică

Între 6 și 9 septembrie 1965 a avut loc la Aberdeen (Marea Britanie) prima conferință de analiză termică: « *Tehnicile termice și aplicabilitatea lor* ». Programul a cuprins toate metodele termice, atît dinamice cît și statice.
Comunicările prezentate s-au referit la temele:
1) progrese ale aparaturii (inclusiv noile metode de aplicabilitate generală);
2) materiale organice (inclusiv polimeri);
3) compuși anorganici și metalurgie;
4) chimie fizică (inclusiv studii cantitative);
5) minerale, ceramici, sticlă, produse refractare și materiale de construcție.

Simpozion internațional asupra dinamicii reacțiilor chimice

Organizat de comitetul pentru știința chimică al Consiliului național de cercetări, la Roma, și de Societatea de chimie industrială, la Paris, va avea loc în cursul anului 1966 un simpozion la Padova (Italia) la care comunicările vor fi axate pe temele următoare:
— Determinarea datelor fundamentale prin metode experimentale și prin calcul.
— Elaborarea de funcțiuni și adaptarea lor la procesele chimice.
— Aplicații la reacții care sînt realizate sau în curs de realizare în tehnologia chimică.

Conferință internațională asupra difracției electronilor și naturii defectelor în cristale

În luna august 1965 a avut loc la Melbourne (Australia) o conferință internațională, al cărei program a fost alcătuit din două simpozioane: « *Difracția electronilor* » și « *Natura defectelor în cristale* ». Această manifestare științifică a fost organizată sub auspiciile Academiei australiene de științe și ale Uniunii internaționale de cristalografie, precum și sub patronajul Comisiei stării solide a Uniunii internaționale de fizică pură și aplicată (IUPAP).

Expoziția internațională de la Moscova

Între 11—26 septembrie 1965, Camera de Comerț a U.R.S.S. a organizat în parcul Sokolniki din Moscova o expoziție internațională cu tema « Chimia în industrie, construcții și agricultură ».
Un complex de standuri a fost consacrat industriei chimice și petrochimice, ilustrînd toate fazele tehnologice, de la prospectarea zăcămintelor și minerit pînă la producția chimiei organice și anorganice și a metalelor neferoase. Aplicațiile chimiei în agricultură au cuprins întregul domeniu al agrochimiei și protecției plantelor, precum și utilizările materialelor plastice în sectorul agricol.
De asemenea, a fost prezentată contribuția chimiei în energetică, în construcția de mașini și radioelectronică, cu referire specială la folosirea materialelor plastice, în domeniul construcțiilor, al industriei sticlei și ceramicii, al industriei ușoare (textile, pielărie, fabricarea hîrtiei) și alimentare, al industriei ambalajelor.
O grupă de exponate a ilustrat tema « Chimia în medicină și cultură » și s-a referit la progresele realizate în domeniul producției medicamentelor, în biochimie, chirurgie și ortopedie, precum și în fotografie, poligrafie, arte plastice și decorative.
Un stand cuprinzător a fost consacrat literaturii chimice de specialitate, conținînd atît lucrări teoretice generale, cît și cărți și reviste de chimie aplicată și inginerie chimică.

documentare

A VI-a Conferință internațională a științei cărbunelui

Între 1 și 3 iunie 1965 la Münster (R. F. Germană) a avut loc a VI-a Conferință internațională a științei cărbunelui, la care s-au discutat următoarele teme:
— Constituția chimică a huilei, inclusiv huilificarea și bazele științifice ale fabricării produselor chimice.
— Structura și reacțiile în stare solidă ale huilei și cocsului, inclusiv, reactivitatea, petrografia huilei, precum și cinetica și termodinamica combustiei și gazificării.
— Descompunerea termică a huilei, inclusiv bazele științifice ale carbonizării la temperatură joasă și ale cocsificării.

Al XII-lea Colocviu internațional de spectroscopie

Între 12 și 17 iulie 1965 s-a ținut la Exeter (Marea Britanie) al XII-lea Colocviu internațional de spectroscopie, sub auspiciile Comitetului britanic de coordonare a spectroscopiștilor, ale Institutului de fizicieni și ale Societății de fizică.
Subiectele lucrărilor au fost :
1) emisie optică;
2) absorbție, spectrometrie de masă și de raze X;
3) aplicații chimice, metalurgice și biologice;
4) detecția impurităților nemetalice și limitele posibilităților de detecție în cursul analizei.

Al 5-lea Congres internațional de aerosoli

În cadrul celei de-a treia Expoziții internaționale de aerosoli, care a avut loc între 21 și 26 septembrie 1965 la Milano, s-au desfășurat lucrările celui de-al 5-lea Congres internațional de aerosoli (22—24 septembrie). Lucrările au fost deschise de V. Guzzi cu referatul « *Posibilitățile de dezvoltare a industriei de aerosoli pe plan mondial* ». Dintre cele 17 referate prezentate în cadrul congresului, menționăm: Ambalaj din sticlă pentru aerosoli. Mărimea particulelor de aerosoli și posibilitățile de măsurare. Insecticide pe bază apoasă. Exemple pentru condiționarea industrială a CO_2. Contribuții la studiul granulometriei și inflamabilității aerosolilor. Recipiente de aluminiu.

A 15-a Conferință de inginerie chimică

Între 25 și 27 octombrie a.c. a avut loc la Quebec (Canada) a 15-a Conferință de inginerie chimică, cu următoarele teme:
Probleme de inginerie chimică în energia atomică.
Utilizarea aparatului PACER la o uzină de acid sulfuric de contact.
Sisteme de particule fluide.
Temperaturi înalte și aplicațiile lor.
Transfer de masă.
Transfer de masă în sisteme de reacții chimice.
Amestecarea în sisteme chimice reactive și nereactive.
Deșeuri recuperabile și impurificarea apelor.

PROCESE ȘI APARATE

Purificarea trifenilclorsilanului prin topire zonală. Metodele uzuale de purificare avansată (ca rectificarea sau recristalizarea) nu se pot aplica cu succes la trifenilclorsilan, deoarece prima este îngreuiată din cauza temperaturii înalte de fierbere a substanței — 378°C—, iar cea de-a doua dă un produs cu o puritate prea mică. Din acest motiv prezintă interes metoda propusă de purificare prin topire zonală, mai ales că trifenilclorsilanul are o temperatură de cristalizare relativ mică (aproximativ 90°C) și o conductibilitate termică redusă.
Aparatura descrisă constă dintr-un conteiner cilindric din sticlă de cuarț cu diametrul de 23 mm si lungimea de 640 mm și un sistem de încălzire și răcire, împărțit în cinci zone distincte. Prin deplasarea conteinerului cu trifenilclorsilan cu o anumită viteză de-a lungul zonelor de încălzire și răcire alternativă se obțin o topire și cristalizare succesivă, care, la o anumită viteză de deplasare a conteinerului, dă rezultate optime.
Studiind condițiile optime de funcționare, s-a stabilit că pentru o viteză de deplasare de 3 m/h și după 10 treceri succesive se obține un produs cu o puritate de 99,81% mol stabilită prin metoda crioscopică.

Molokanov, I. K. și Ciaplîghina, E. K. Plasticeskie Massî nr. 5, mai 1965, p. 32—34.

Controlul temperaturii într-o instalație de polimerizare. Un control rigid al temperaturii de polimerizare este absolut necesar pentru a se stabiliza operația în reactor și a se reduce variațiile proprietăților fizice ale produsului. Au fost dezvoltate două metode pentru operațiile industriale, ambele depinzînd de evaporarea dizolvantului ca mecanism primar de îndepărtare a căldurii. Primul sistem folosește evaporarea internă a dizolvantului, iar al doilea depinde de răcirea externă a nămolului de polimer prin evaporarea dizolvantului la o presiune mai mică decît presiunea în reactor, urmată de recircularea nămolului răcit în reactorul de polimerizare. S-a dovedit că sistemul al doilea prezintă avantaje față de sistemul de simplă răcire internă. Dintre acestea cele mai importante sînt: variația independentă a temperaturii și presiunii, creșterea capacității de îndepărtare a căldurii și operativitate mai bună.

Weisser, E. P. Chem. Eng. Progr., **61**, nr. 4, apr. 1965, p. 86—88.

Un studiu de raze X al bulelor în paturile fluidizate. După ce se discută pe scurt metodele existente pentru observarea bulelor, este descrisă metoda cu raze X, cu avantajele și limitările ei. Sînt indicate măsurătorile de formare, mărimea și viteza bulelor în paturi fluidizate de diferite materiale. S-a constatat că bulele stabilite în aceste materiale au o formă în esență sferică. Atît mărimea cît și viteza bulelor depind de mărimea și forma particulelor fluidizate.
De asemenea a fost urmărită forma bulelor produse de un anumit volum de gaz injectat. Ea variază liniar cu volumul de gaz injectat, dar depinde mult de viteza de curgere a gazului prin patul fluidizat.
În mod frecvent, bulele se sparg și fuzionează, și numai la concentrații foarte mici de bule rămîn neschimbate aproximativ 50 — 60% din timpul lor. Frecvența fuzionărilor crește cu creșterea concentrației în bule.

Rorve, P. N. și Partridge, B. A. Trans. Instn. Chem. Engrs., **43**, nr. 5, 1965, p. 157—175.

Separarea *n*-hexanului dintr-o soluţie în benzen prin adsorbţia pe site moleculare 5A. În vederea obţinerii unor date utile la proiectarea unui sistem de adsorbţie pentru separarea unor hidrocarburi alifatice cu catenă lungă de hidrocarburi aromatice, s-a studiat separarea *n*-hexanului dintr-o soluţie de *n*-hexan în benzen prin adsorbţie pe site moleculare 5A, care adsorb *n*-hexanul şi nu adsorb benzenul. Datele experimentale au fost obţinute pentru adsorbţia *n*-hexanului dintr-o soluţie în benzen, 6% mol pe site moleculare 5A, în domeniul de temperatură de 150—250°C, presiuni de 40—150 psig şi numere Reynolds 2,2—47. Se indică capacitatea de adsorbţie şi lungimea zonei de transfer de masă. Descreşterea coeficienţilor de transfer de masă cu creşterea vitezei de curgere este atribuită tendinţei de orientare a moleculelor adsorbite la suprafaţa cavităţilor sitei moleculare. Această explicaţie este valabilă şi pentru descreşterea vitezelor de adsorbţie a hidrocarburilor normale pe site moleculare 5A cu creşterea lungimii catenei.

Kehat, E. şi Rosenkranz, S. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **4**, nr. 2, apr. 1965, p. 217—220.

Influenţa profilului de viteză asupra gradului de conversie în reactoare tubulare. II. Reacţii consecutive de ordinul doi. După ce se aminteşte metoda propusă pentru evaluarea într-un reactor tubular a influenţei profilului de viteză asupra gradului de conversie, în cazul unui produs intermediar, pentru două reacţii consecutive de ordinul întîi, reversibile şi în fază lichidă omogenă, se consideră cazul frecvent al reacţiilor consecutive, ireversibile, paralele, de ordinul doi. Se examinează, din punct de vedere fizic, fenomenele care intervin şi influenţa lor asupra randamentului reactorului şi se propun o metodă de calcul care poate fi realizată cu ajutorul unui calculator, precum şi o metodă aproximativă care foloseşte rezultatele calculelor indicate în prima notă. De asemenea se examinează cazuri particulare, în care calculele pot fi efectuate similar celor pentru reacţiile de ordinul întîi.
Se prezintă exemple ilustrative.

Gianetto, A. şi Berbotto, G. Ing. Chim. Ital. **1**, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 79—88.

Elemente electrochimice pentru măsurarea hidrogenului şi clorului. La electroliza clorurilor alcaline, la lichefierea clorului şi la producţia acidului clorhidric trebuie să se determine concentraţiile de clor şi de hidrogen în timpul procesului. În acest scop au fost puse la punct instrumente de măsură care funcţionează după principiul elementelor combustibile şi care pot fi montate direct în conducte, servind în acelaşi timp şi ca dispozitive de alarmă.
Sînt prezentate elemente pentru determinarea: *1*) hidrogenului în acid clorhidric gazos; *2*) hidrogenului în aer; *3*) clorului în apă; *4*) clorului în acid clorhidric gazos.

Guthke, H. Chem. Ing. Technik., **37**, nr. 6, iun. 1965, p. 387—390.

Efecte cromatografice în timpul optimizării reactoarelor catalitice

Roghinski, S. Z. şi Rosental, A. L. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **162**, nr. 3, mai 1965, p. 625—628.

Aparatură pentru obţinerea unor dizolvanţi puri

Rusnak, V., Petrovic, J. şi Kostiha, F. Chem. Zvesti, **19**, nr. 5, 1965, p. 424—426.

CHIMIE FIZICĂ

Adsorbţia concomitentă a unui amestec binar de vapori pe cărbune activ. S-au determinat izotermele de adsorbţie ale eterului etilic, clorurii de etil şi cloroformului pe cărbune activ şi ale amestecurilor de clorură de etil — eter etilic şi eter etilic — cloroform la diferite temperaturi. Pe baza ecuaţiei pentru adsorbţia totală a componentelor unui amestec binar de vapori, dedusă de autori, şi care reprezintă forma generală a ecuaţiei lui Dubinin-Raduşkevici, s-au putut calcula, luînd în consideraţie şi ecuaţia empirică a lui Lewis, valorile pentru adsorbţia fiecăreia dintre componente, cunoscînd presiunile parţiale de echilibru ale acestora.
Pentru sistemul clorură de etil — eter etilic s-au calculat, de asemenea, căldurile diferenţiale de adsorbţie ale componentelor din amestec.

Bering, B. P., Serţinski, V. V. şi Surinova, S. I. Izv. Akad. Nauk, SSSR Ser. Him., nr. 5, mai 1965, p. 769—776.

Aplicarea oscilopolarografiei la unele cercetări textil-chimice. VI. Corelaţia dintre structura şi comportarea oscilopolarografică a anilidei acidului 2-hidroxi-3-naftoic şi a derivaţilor ei. Anilida acidului 2-hidroxi-3-naftoic (naftol AS) şi derivaţii ei au un rol important în industria textilă ca componente de cuplare a bazelor diazotate pentru obţinerea de coloranţi azoici. Cercetîndu-se diferiţi derivaţi de substituţie a naftolului AS, s-a constatat că activitatea lor oscilopolarografică este în legătură cu adsorbţia sau desorbţia compuşilor respectivi, care are loc pe suprafaţa picăturii de mercur. Pe baza comportării oscilopolarografice identice a diferiţilor derivaţi de naftol AS s-a dedus că adsorbtivitatea poate fi considerată corelată cu partea comună a moleculelor avînd structura anilidei acidului salicilic. Ca urmare, metoda de cercetare sugerată poate fi generalizată pentru toate componentele de coloranţi care conţin acest element structural în moleculă.

Palyi, G. şi Péter, F. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **43**, nr. 2, 1965, p. 111—120.

Echilibrul lichid-vapori. XXXIV. Sistemul etilenbenzen-cumen-butilbenzen la presiune atmosferică. La fabricarea industrială a cumenului prin alchilarea benzenului se formează alături de izopropilbenzen şi alţi alchilbenzeni (în special etil - şi butilbenzen), care trebuie separaţi din amestecul de reacţie. În scopul calculării instalaţiei de distilare, s-a studiat echilibrul lichid-vapori în sistemul ternar etilbenzen-cumen-butilbenzen, la presiunea de 760 mm. De asemenea s-a determinat variaţia tensiunii de vapori a butilbenzenului în funcţie de temperatură.
Din comparaţia valorilor măsurate cu cele calculate pe baza legii lui Raoult rezultă că, în condiţiile date, sistemul etilbenzen-cumen-*n*-butilbenzen are o comportare ideală.

Linek, J., Fried, V. şi Pick, J. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 5, mai 1965, p. 1 358—1 365.

Spectrele în infraroşu şi structura unor amine secundare, derivaţi ai clorurii de cianuril şi ai anilinelor substituite. Se descriu spectrele în infraroşu a 37 amine secundare sintetizate pe baza clorurii de cianuril, în care atomii de clor sînt succesiv înlocuiţi cu radicali anilinici avînd nucleul benzenic mono- sau disubstituit cu grupe metil, clor, brom, fluor şi nitro. Toate substanţele descrise se găsesc exclusiv în formă aminică. În stare solidă, aminele sînt complet sau parţial asociate prin legături de hidrogen intermoleculare. În soluţie diluată ele trec treptat în formă monomerică: 2,4-di (2′-anilino)-6-clortriazina *sim.*, asociată circa 25% la soluţii 0,28—0,12 mol/l în cloroform, este complet disociată la 0,04 mol/l. S-au măsurat frecvenţele şi intensităţile integrale ale benzilor NH ale tuturor aminelor; la trecerea de la mono- la disubstituire, frecvenţele cresc, în timp ce intensităţile benzilor scad.

Strukov, O. G., Emeleanova, A. D., Dubov, S. S. şi Kozlova, N. V. J. Strukt. Him., **6**, nr. 2, apr. 1965, p. 218—226.

Determinări polarografice ale metaloxinaţilor în amestecuri apă-alcool. S-au făcut măsurători polarografice (cu un aparat Heyrovsky LP 55-Praga, celulă Kalousek, electrod de calomel saturat; tampon de acetat, fosfat, borat; tărie ionică 0,1) în vederea stabilirii influenţei alcoolilor monovalenţi inferiori asupra stabilităţii 8-oxichinolin-5-sulfonatului de cupru. Cu creşterea concentraţiei şi a numărului de atomi de carbon ai alcoolului folosit, creşte stabilitatea complexului. Mărirea constantei de stabilitate are loc pe măsură ce scade constanta dielectrică a amestecului de dizolvanţi.

Berge, H. şi Jeroschewski, P. Z. Physik. Chem. (Leipzig), **228**, nr. 3/4, 1965, p. 239—245.

Spectrele infraroşii ale polibutadienelor. Banda datorită vibraţiilor hidrogenului din afara planului ale grupelor *cis*-CH=CH ale *cis*-1,4-polibutadienelor apare la 740 cm^{-1}. Deplasarea aparentă spre frecvenţe mai joase, pe măsură ce cantitatea de *cis*-CH=CH creşte în polibutadienă se atribuie prezenţei altor benzi în această regiune, datorite fie tot vibraţiei acestei grupe, fie prezenţei altor structuri. În regiunea 10—11 μ există o bandă (eventual trei) la 995 cm^{-1} legată de vibraţiile grupei *cis*-CH=CH. Alte două benzi, la 1 005 şi 985 cm^{-1} nu se datoresc acestei grupe, ci altor structuri, poate ciclice. Banda *trans*-CH=CH la 967 cm^{-1} în spectrul polibutadienei cu 95% *cis*-1,4 este considerabil mai intensă decît se aşteaptă. Benzile

găsite explică în mare măsură apariția spectrelor de polarizare ale polibutadienelor cu conținut înalt în grupe *cis*-1,4.

Binder, J. L. J. Polymer Sci., A **3**, nr. 4, apr. 1965, p. 1 587–1 599.

Acțiunea catalitică a catalizatorilor anionici. 8. Echilibre implicînd transfer de electroni între hidrocarburi polinucleare. În continuarea unor studii de transfer de electroni de la hidrocarburi polinucleare la olefine, se descrie transferul unui electron de la o hidrocarbură polinucleară la alta, în soluție de tetrahidrofuran. Se dau valorile K, ΔG^0, ΔH^0 și ΔS^0 pentru reacțiile:

$$\{(Ar'H)^-Na^+\}_{solv} + Ar''H \rightleftharpoons Ar'H + \{(Ar''H)^-Na^+\}_{solv}$$

în care Ar' și Ar'' reprezintă naftalină, fenantren, crisen, picen, piven, coronen, antracen, penten și tetracen. Valorile K se referă la ioni în formă asociată și variază de la 1,2 (sistem pirencoronen) la > 360 (sistem antracen-perilen). Valorile ΔG^0 și ΔH^0, cresc în serie în ordinea enumerării lor mai sus, în timp ce ΔS^0, variația de entropie, cu excepția sistemului caronen-antracen, scade datorită variațiilor în solvatare. Rezultatele sînt comparate prin cele obținute în măsurători de potențial de reducere de semiundă și calcule de orbitali moleculari.

Evans, A. G. și Tabner, B. J. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 509, mai 1965, p. 891–896.

Încărcarea particulelor de montmorillonit și caolinit în suspensie prin agitare cu un cationit sintetic. Se prezintă rezultatele studiului asupra stabilirii echilibrului între un mineral încărcat cationic și un cationit sintetic:

$$\text{Mineral } (M^{n+}) + R(Sr^{*2+}) \rightleftharpoons \text{Mineral } (Sr^{*2+}) + R(M^{n+})$$

unde M^{n+} reprezintă ioni alcalini, alcalino-pămîntoși sau de hidrogen, iar Sr^{*2+} — trasor radioactiv cu ^{89}Sr. Prin agitarea lui $R(Sr^{*2+})$ și a particulelor de montmorillonit și caolinit, cantitatea de Sr^{*2+} schimbată scade în ordinea: $Na^+ > K^+ > H^+ > Rb^+$. Viteza de reacție între montmorillonit (Sr^{*2+}) și $R(M^{n+})$ crește în ordinea: $H^+ < Na^+ < Mg^{2+} < K^+ < Ca^{2+}$ și este mai mică decît în cazul caolinitului. Ea depinde de raportul cationit/mineral, de creșterea suprafeței specifice a ionitului și mineralului și de mărirea concentrației particulelor în suspensie.

Bergseth, H. Kolloid Z., **203**, nr. 1, mai 1965, p. 57–67.

Determinarea mărimii particulelor de suspensii și emulsii prin viscozimetrie. S-a urmărit evaluarea distribuției mărimii particulelor unor sisteme disperse – suspensii și emulsii – prin determinarea relației între viscozitatea relativă a sistemului și fracțiunea de volum a particulelor. În acest scop s-a construit un aparat care constă dintr-un viscozimetru capilar tip Maron-Belner, modificat și un tub de sedimentare care permite măsurarea schimbării viscozității cu timpul la o anumită poziție în masă, din sedimentarea sau anscensiunea particulelor disperse. Sînt indicate rezultatele experimentale obținute în acest aparat de analiză de sedimentare prin metoda viscozimetrică în cazul unei suspensii de granule de amidon de cartofi și al unor emulsii de ulei în apă.

Matsumoto, S. Bull. Chem. Soc. Japan., **38**, nr. 4, apr. 1965, p. 553–556.

Difuziunea etanului în zeoliți sintetici modificați

Brandt, W. W. și Rudloff, W. J. Phys. Chem. Solids, **26**, nr. 4, apr. 1965, p. 741–745.

Structura și mecanismul detonației în sisteme eterogene

Komov, V. F. și Troșin, J. K. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **162**, nr. 1, mai 1965, p. 133–135.

Studii asupra formării de complecși prin metoda extracției cu dizolvanți. I. Metode grafice-numerice de determinare a constantelor succesive de complexitate

Konecny, C. Z. Phys. Chem. (Leipzig), **228**, nr. 3/4, 1965, p. 251–258.

Interfețe apoase. Metode de studiu și proprietăți structurale. II.

Drost-Hansen, W. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **57**, nr. 4, apr. 1965, p. 18–37.

CATALIZĂ

Activitatea catalitică a negrului de platină. III. Adsorbția și descompunerea butanilor. Studiul efectuat asupra comportării butanului pe suprafața negrului de platină a arătat că aceasta depinde în primul rînd de temperatură, fenomenele care au loc putînd fi împărțite în trei zone distincte. Astfel, pînă la 50°C și foarte apropiat de această limită are loc o adsorbție reversibilă, rapidă și de natură fizică a hidrocarburii pe suprafața metalului, fără excluderea unei proporții mici de chemosorbție. Între 50 și 80°C adsorbția este încă apreciabilă, dar ireversibilă. Cu toate că în acest interval nu s-au putut decela nici un fel de produse gazoase de descompunere, chemosorbția intervine într-o măsură importantă, probabil cu o oarecare disociere a legăturilor C–H în stratul superficial. Peste 80°C are loc o descompunere apreciabilă a hidrocarburii, cu formare de metan, cantități mici de etan, propan și de cărbune pe suprafața metalului, fără a se putea totuși identifica urme de hidrogen. În aceste condiții nu s-au format nici izomeri ai butanului. Rezultatele obținute arată că fenomenul premergător descompunerii hidrocarburii îl constituie chemosorbția butanului pe suprafața negrului de platină.

Mc Kee, D. W. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 8, apr. 1965, p. 1 681–1 686.

Disocierea catalitică a bioxidului de azot. S-a studiat cinetica disocierii parțiale și complete a bioxidului de azot, cu catalizatori de CuO-alumină și CeO_2-alumină, într-un reactor cu curgere izotermică. Datele experimentale au fost obținute pentru domeniul de temperatură 304–520°C, cu viteza de curgere de la 77,8 ml/s și la o concentrație inițială de bioxid de azot în amestecul gazos de 720–2 200 p.p.m. S-a observat că la temperaturi scăzute și la viteze de curgere mari vitezele au fost de ordinul zero. Cu catalizatorul de CuO, chiar cu exces de aer, descompunerea bioxidului de azot este considerabilă. Aceste observații cît și altele, anterioare, cu privire la oxidarea hidrocarburilor, duc la concluzia că atît oxizii de azot cît și hidrocarburile pot fi eliminate simultan cînd se folosesc catalizatori de CuO.

Wikstrom, L. L. și Nobe, K. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **4**, nr. 2, apr. 1965, p. 191–195.

Hidrogenarea olefinelor. 2. Reacția etilenei cu deuteriu pe ruteniu și osmiu pe suport de alumină. Reacția etilenei cu deuteriul în sistem static între 0 și 80°C, la presiuni de etilenă de 27,5–100 mm col. Hg și de deuteriu de 27–200 mm col. Hg a fost urmărită prin spectrometrie de masă. În prezența Ru pe alumină (5% pe α-alumină), circa jumătate din produsele inițiale este etilenă-d_1; aproape tot etanul format este etan-d_2. Nu apar etilenă -d_3 sau -d_4 sau etan-d_5 sau -d_6. În prezență de osmiu pe alumină, schimbul de olefină este mai puțin marcat, etilena-d_2 constituind 15–30% din produse; alături de etan-d_2 apar și toți ceilalți etani deuterați. Vitezele de hidrogenare sînt proporționale în ambele cazuri cu P_{D_2}; energia de activare a hidrogenării este 8,5 kcal/mol, iar cea de activare a schimbului de hidrogen sau olefină este de 12 kcal/mol.

Bond, G. C., Webb, G. și Wells, P. B. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 509, mai 1965, p. 999–1 005.

Activarea catalizatorilor de nichel de schelet cu anioni oxigenați ai metalelor de tranziție. Hidrogenarea în fază lichidă a compușilor nesaturați cu catalizatori de nichel de schelet poate fi activată prin tratarea cu săruri ale diverselor metale din grupa platinei. La suprafața catalizatorului, în atmosferă de hidrogen, se formează compuși intermetalici de tip Ni_3Pt. Acești catalizatori se mai pot modifica adăugînd în soluția alcalină cu care se atacă aliajul Ni-Al săruri de Cu^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}. Prezența ionilor NO_3^- și WO_4^{2-} în timpul atacului aliajului Ni-Al cu soluție alcalină ridică sensibil activitatea catalizatorului rezultat, în timp ce anionii MoO_4^{2-} reduc această activitate. Catalizatorii obținuți din aliaje Ni-Al-V, Ni-Al-W și Ni-Al-Mo au o activitate mult mai mare.

Fasman, A. B., Kabiev, T., Sokolski, D. V. și Lagudeev, T. A. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **162**, nr. 3, mai 1965, p. 600–602.

Rolul catalizatorilor metalici în hidrocracare

Beuther, H. și Larson, O. A. Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **4**, nr. 2, apr. 1965, p. 177–181.

CINETICĂ

Cinetica oxidării catalitice a benzenului pe oxizi de vanadiu-molibden. Studiul cinetic al oxidării catalitice a benzenului în fază gazoasă pe un catalizator de V_2O_5-MoO_3 în strat fix a fost efectuat în intervalul de temperatură 380—500°C, variindu-se succesiv presiunile parțiale (concentrațiile) ale reactanților în zona catalitică de reacție. S-a stabilit că ordinul de reacție în raport cu benzenul și cu oxigenul variază de la 1 la 0 în cazul cînd presiunile lor parțiale cresc. La trecerea de la un regim de temperatură de 380 la 500°C energia de activare a reacției globale de oxidare scade de la 22 la 10 kcal/mol. Produsul principal al reacției este anhidrida maleică, iar cei secundari, bioxidul de carbon, oxidul de carbon și apa. În cazul unor timpi de contact foarte mici, printre produșii de reacție s-a putut identifica și chinona.
Este interesant de remarcat că selectivitatea reacției variază puțin în funcție de factorii care șînt decisivi din punct de vedere cinetic (temperatura și presiunile parțiale ale reactanților), fiind de aproximativ 70%.

Germain, J. E., Gaschka, F. și Mayeux, A. Bull. Soc. Chim. France, nr. 5, mai 1965, p. 1 445—1 453.

Cercetări asupra polimerizării în fază solidă induse de radiații. I. Metacrilat de cetil. Metacrilatul de metil pur iradiat în stare solidă nu polimerizează. Cînd însă se adaugă ulei de parafină, polimerizarea se produce cu ușurință. De aceea, pentru cercetări a fost ales ca substanță-model metacrilatul de cetil, ținînd seamă că acesta ar putea fi considerat ca un amestec 1:1 de metacrilat de metil și ulei de parafină. Asupra acestui compus s-a studiat cinetica polimerizării în stare solidă în domeniul larg de temperatură de 60 pînă la —195°C, determinîndu-se masele moleculare ale produselor obținute. S-a constatat că în domeniul de temperaturi apropiate de punctul de topire, viteza de polimerizare crește repede. Aceasta se explică prin creșterea puternică a mobilității grupelor de monomer ce intră în mod regulat în rețeaua cristalină, ceea ce are ca urmare o o înfrîngere a barierei de deformare care ar împiedica polimerizarea. În jurul temperaturii de —16°C are loc o tranziție de fază în structura cristalină. La temperaturi mai scăzute viteza de polimerizare crește în mod monoton.
Se discută mecanismul acestei polimerizări în stare solidă.

Hardy, G., Nyitray, K., Kovacs, G. și Fedorova, N. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **43**, nr. 2, 1965, p. 121—128.

Copolicondensarea α, ω-aminoacizilor cu oligomerii liniari ai polietilentereftalatului. Cinetica reacției de copolicondensare a unor α, ω-aminoacizi cu polietilentereftalat a fost studiată în fază solidă pentru diferite raporturi molare ale componentelor de la: 0:100 la 100:0. Ca aminoacizi au fost folosiți acidul aminoenantic și acidul aminopelargonic, iar ca metodă de control pentru verificarea gradului de avansare a reacției a fost folosită cea termogravimetrică.
S-a stabilit că adaosul unor cantități mici de polietilentereftalat în mediul de reacție are o influență favorabilă asupra vitezei de reacție. Astfel, în cazul unui adaos de polietilentereftalat de 0,1% mol la acidul aminoenantic se obține, la 184°C, o conversie de 90% după 3,5 ore, în loc de 5,5 ore cît durează reacția fără adaos de polietilentereftalat.
Aceeași influență favorabilă o au și adaosurile de aminoacizi amintiți la polietilentereftalat, dar într-o măsură mai mică. S-au calculat, de asemenea, energiile de activare ale proceselor de copolicondensare amintite, stabilindu-se o scădere a valorii acestora în cazul creșterii conținutului de polietilentereftalat în amestecul de reacție.

Koreţkaia, A. J., Kudriavţev, G. I. și Konkin, A. A. Vîsokomolekul. Soedin., 7, nr. 5, mai 1965, p. 908—912.

Cinetica formării monoalilftalatului. Monoalilftalatul este un intermediar și un subprodus al fabricării industriale a dialilftalatului. Cinetica formării lui a fost determinată în intervalul 50—73°C; s-a stabilit că reacția este de ordinul I față de anhidrida ftalică și de ordinul general II. Ecuația Arrhenius este:

$$K_2 = 3{,}96.10^{17} \exp - 28{,}800/RT \text{ l. g. mol}^{-1} \text{ h}^{-1}.$$

În intervalul de temperatură arătat nu se formează diester.

Rosenheimer, M. O., Mischke, R. A. și Griskey, R. G. J. Appl. Chem., **15**, nr. 5, mai 1965, p. 206—207.

Cinetica polimerizării etilenei cu un catalizator Ziegler — Natta. II. Factorii care determină masa moleculară. În homopolimerii etilenei obținuți cu catalizatori Ziegler-Natta, gradul de ramificare în lanțul polimer este neglijabil. Din această cauză proprietățile polimerilor depind exclusiv de masa moleculară medie și de modul de distribuție a masei moleculare, aceasta fiind controlată de vitezele relative ale reacției de propagare și de terminare.
S-a studiat influența condițiilor de polimerizare (concentrația monomerului și a hidrogenului, temperatura de reacție) asupra masei moleculare a polietilenei în prezența catalizatorului stabil $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$ și s-au corelat datele cinetice obținute cu măsurătorile asupra maselor moleculare pentru a se obține informații asupra concentrației centrilor activi catalitici și mărimile constantelor de viteză ale reacțiilor de propagare și de transfer. Pe această cale s-au obținut, de asemenea, date asupra repartiției maselor moleculare în funcție de natura heterogenă a catalizatorului.

Grieveson, B. N. Makromol. Chem., **87**, mai 1965, p. 93—107.

Cinetica polimerizării stirenului inițiată de peroxizi de benzoil substituiți. III. Descompunere indusă

O'Driscoll, K. F., Lyons, P. F., și Patsiga, R. J. Polymer Sci., A 3, nr. 4, apr., 1965, p. 1 567—1 572.

SUBSTANȚE PURE—SEMICONDUCTOARE

Mecanismul de depunere a bioxidului de siliciu prin descompunerea pirolitică a silanilor. S-a studiat mecanismul de formare a depunerilor de bioxid de siliciu prin descompunerea termică a etiltrietoxisilanului, ajungîndu-se la concluzia că procesul constă din formarea radicalilor complecși de alchil-siliciu, care, în urma unui proces de chemosorbție pe suprafața fierbinte, se descompun, dînd pelicule de bioxid de siliciu. Recombinarea acestor radicali pe suprafața rece duce la formarea unor polimeri organici ai siliciului, care prezintă unele proprietăți ale bioxidului de siliciu pur. Pe baza cercetărilor s-a stabilit un nou procedeu tehnic pentru obținerea unor pelicule subțiri de bioxid de siliciu pur.

Klerer, J. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 5, mai 1965, p. 503—506.

Obținerea bromului de înaltă puritate. Se descrie obținerea bromului de înaltă puritate pentru umplerea contoarelor Geiger — Müller. Ca materie primă s-a folosit brom p.a., care a fost supus unei purificări avansate prin metoda condensării fracționate. Se descriu aparatura și modul de lucru folosit.
Prin spectroscopie în infraroșu s-au putut determina în bromul purificat următoarele impurități: apă circa 100 p.p.m, clorură de brom și bromoform în urme. Clorul, determinat titrimetric, se găsea în concentrație sub 100 p.p.m. (față de o concentrație inițială de 700 p.p.m.).
Cantitatea de brom cristalin separat la condensare reprezenta circa 4 g/h. Randamentul metodei este de circa 50%.

Matauschek, K. Z. Anorg. Allgem. Chem., 337, nr. 1—2, apr. 1965, p. 48—53.

Prepararea și proprietățile aliajelor de Cd_3As_2—Zn_3As_2. S-au preparat probe monofazice de aliaje de tip Cd_3As_2—Zn_3As_2, care au fost cercetate cu ajutorul analizei termice diferențiale și analizei roentgenografice. S-au studiat următoarele proprietăți ale aliajelor în funcție de compoziția lor: ruptura minimă de energie (prin metode optice), conductibilitatea termică reticulară, coeficientul Seebeck, coeficientul Hall și rezistivitatea electrică. S-a constatat că mobilitatea electronilor scade în mod regulat cu creșterea lui x, fără însă a atinge un minimum la $0 < x < 2{,}0$. Conductibilitatea termică reticulară a sistemului $Cd_3-xZnAs_2$ a fost măsurată în intervalul $0{,}5 < x < 1{,}4$; ea este mai redusă decît cea a Cd_3As_2. Valorile obținute sînt comparate cu rezultatele determinărilor efectuate de alți autori.

Castellion, G. A. și Beegle, L. C. J. Phys. Chem. Solids, **26**, nr. 4, apr. 1965, p. 767—773.

Depunerea chimică a peliculelor de nichel pe monocristale de siliciu. S-au cercetat condiţiile de depunere chimică a peliculelor de nichel pe monocristale de siliciu, în vederea realizării de contacte electrice pe monocristalele folosite în diferite tipuri de instalaţii. S-au obţinut pelicule cu bune caracteristici folosind o baie cu 30 g/l clorură de nichel, 10 g/l hipofosfit de sodiu, 65 g/l citrat de amoniu şi 50 g/l clorură de amoniu, la pH = 8 şi temperatura de 95–98°C.

Sebek, S. şi Machanova, B. Chem. Průmysl., **15(40)**, nr. 5, mai 1965, p. 307–308.

Obţinerea şi studiul unor proprietăţi ale compuşilor cu caracter de semiconductori Cu_3AsSe_4 şi Cu_3SbSe_4. S-au sintetizat probe policristaline de compuşi ternari Cu_3AsSe_4 şi Cu_3SbSe_4, avînd structura cristalină analogă cu cea a sferolitului. Sinteza s-a efectuat în fiole de cuarţ, vidate, sub agitare vibratorie. S-au determinat: temperatura de topire (460°C pentru Cu_3AsSe_4 şi 448°C pentru Cu_3SbSe_3), microduritatea, valorile mobilităţii şi ale concentraţiei purtătorilor de curent, tipul conductibilităţii (prin goluri), coeficientul de dilataţie termică, viteza de propagare a ultrasunetelor. Analiza rezultatelor indică că materialele sintetizate prezintă interes practic.

Berger, L. I. şi Annamamedov, R. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 4, apr. 1965, p. 511–513.

Condiţiile de cristalizare a depunerilor din faza gazoasă în relaţiile de transport

Dorfman, V. F., Bolşakov, K. A. şi Kisleakov, I. P. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 4, apr. 1965, p. 471–477.

Recristalizarea peliculelor subţiri de germaniu şi siliciu

Nielsen, S. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 5, mai 1965, p. 535–536.

ELECTROCHIMIE

Influenţa ionilor de clor asupra polarizării catodice în cazul depunerii electrolitice a cromului. Studiind polarizarea catodică în cazul depunerii electrolitice a cromului din soluţii de acid cromic ce conţin ioni de clor, s-a constatat că formarea depunerii catodice decurge mai rapid, iar distrugerea mai lent decît în cazul soluţiilor de acid cromic cu adaosuri de ioni sulfat.
S-a tras concluzia că fenomenul este legat de scăderea vitezei de îndepărtare a ionilor de crom trivalent de la suprafaţa catodului şi de starea de pasivizare mai accentuată a suprafeţei catodice.

Soloviova, Z. A. şi Vagramian, D. T. Elektrohimiia, **1**, nr. 5, mai 1965, p. 551–556.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Asupra luării probelor de cenuşi de pirită. Se expune un sistem de luare a probelor de cenuşi de pirită provenite din industria acidului sulfuric, care permite reflectarea analitică cea mai fidelă a compoziţiei acestora. Se dau formula de calcul şi tabelele analitice, exemplificînd metoda.

Spitzer, H. Erzmetall, **18**, nr. 4, apr., 1965, p. 171–173.

Precipitarea pentaoxidului de vanadiu pur şi chimic pur din soluţii alcaline. S-au efectuat cercetări de laborator, care au fost verificate apoi la scară industrială, pentru obţinerea pentaoxidului de vanadiu pur şi chimic pur. Zgurele de convertizor obţinute prin prelucrarea concentratelor de fier şi vanadiu s-au prăjit oxidant împreună cu silvinit, pentru a trece vanadiul în compuşi solubili. Leşierea s-a făcut cu apă şi cu soluţii 1% Na_2CO_3. Efectuînd leşierea la un raport solid: lichid = 1:3,5, la temperatura de 95°C, s-au obţinut soluţii cu un conţinut de V_2O_5 de 18–21 kg/m³ (în soluţii sodice) şi de 17–22 kg/m³ (în soluţii apoase).
Precipitarea vanadiului din aceste soluţii s-a făcut fie prin acidulare cu acid sulfuric urmată de hidroliză, fie prin precipitarea metavanadatului de amoniu cu clorură de amoniu.

Slotvinskii-Sidak, N. P., Potapov, V. I. şi Averin, P. I. Tvetn. Metalli, **38**, nr. 5, mai 1965, p. 67–70.

Obţinerea unor aliaje de cobalt-nichel din subproduse industriale. Atît în unele subproduse industriale cît şi în natură se găsesc concomitent cobalt, nichel şi fier. Se descrie un procedeu pentru obţinerea de aliaje cobalt-nichel din asemenea materiale, care constă în principiu din următoarele operaţii: dizolvarea materiei prime în acid sulfuric 40–60%, în contracurent, la cald, diluarea soluţiei, oxidarea fierului cu aer şi precipitarea lui cu carbonat de calciu; supunerea soluţiei de sulfaţi de nichel şi cobalt unei electrolize cu colectarea la catod a aliajului celor două metale.
Sînt discutate condiţiile optime ale acestui procedeu.

Kerti, J., Ovari, F. şi Ubrancovics, I. Magy. Kém. Lapja, **20**, nr. 5, mai 1965, p. 247–254.

Relaţia între solubilitatea oxigenului într-un metal (Cu, Ni, Cd) şi oxidarea acestuia. Pentru interpretarea rezultatelor unei oxidări izoterme trebuie să se ţină seamă de două efecte distincte şi competitive: formarea oxidului la suprafaţă şi dizolvarea lui în metal. Au fost studiate efectele acestei competiţii oxidare-dizolvare, reducîndu-se presiunea parţială a oxigenului, astfel încît în procesul de dizolvare să predomine procesul de formare a oxidului, care poate chiar să dispară complet în metal, rămînînd la temperatura lui de formare (Cu, Ni). Ca urmare a dizolvării oxigenului, comportarea metalului se modifică: perioada de inducţie a germinării se micşorează, iar condiţiile de apariţie a acestui fenomen sînt deplasate spre presiuni mai mici de oxigen (Cu, Ni, Cd).

Bouillon, F. Ind. Chim. Belge, **30**, nr. 5, mai 1965, p. 441–445.

Cercetări asupra compuşilor organo-germanici. I. Momente de dipol şi spectre RMN ale metilgermanilor şi clorurilor de metilgermaniu

Van de Vandel, D. F. J. Organometal Chem. **3**, nr. 5, mai 1965, p. 400–405.

Topirea în ciclon a concentratelor cuproase şi polimetalice

Onajew, I. A. Neue Hütte, **10**, nr. 4, apr. 1965, p. 210–216.

RADIOCHIMIE

Reacţii radiochimice sensibilizate cu dizolvant. I. Reacţii de transpoziţie a cetosteroizilor conjugaţi nesaturaţi. S-a studiat radiochimia sensibilizată cu dizolvanţi a trei compuşi cetosteroidici, cu un domeniu de absorbţie peste 300 mm. Ca dizolvanţi s-au utilizat benzenul, perdeuterobenzenul, toluenul şi ciclohexanul, adică compuşi aromatici care prezintă avantajul stabilităţii radiolitice şi permit îndepărtarea radicalilor reactivi, formaţi prin iradiere (de exemplu atomii de hidrogen) din sistemul de reacţie.
Reacţiile de transpoziţie care au loc în aceste condiţii sînt similare celor obţinute prin iradiere cu raze ultraviolete, şi repartiţia produşilor de reacţie corespunde celei obţinute pe cale fotochimică cu lungimi de undă > 280 mm.

Haigne, J., Schaffner, K. şi Wenger, R. Helv. Chim. Acta., **48**, nr. 3, apr. 1965, p. 527–538.

Sensibilitatea pirimidinelor şi purinelor la iradierea cu neutroni. În timp ce în stare pură pirimidinele sînt mai sensibile la radiaţii Roentgen decît purinele, la iradierea cu neutroni termici a soluţiilor apoase are loc o degradare proporţională cu conţinutul în azot al bazelor, purinele prezentînd o sensibilitate mai mare. La doze de $0{,}54 \cdot 10^{14} n$, timina (22,2%N) este distrusă în proporţie de 9%, citozina (37,8%N) de 17%, guanina (46,3%N) de 57%, iar adenina (51,8%N) de 75%. Adenina prezintă sensibilitatea maximă, la doze de $2{,}7 \cdot 10^{14} n$ fiind distrusă în proporţie de 97%. Sensibilitatea este atribuită procesului $^{14}N\ (n,p)^{14}C$. Dacă pirimidinele şi purinele sînt componente ale unor acizi nucleici, ele sînt mai rezistente la neutroni.

Wacker, A. şi Chandra, P. Angew. Chem., **77**, nr. 9, mai 1965, p. 428–429.

Studii de schimb izotopic pe schimbătorii de ioni silicatici. II. Utilizarea metodei schimbului izotopic pentru studiul fixării diferiţilor ioni în mineralele argiloase prin încălzire. Se aplică metoda schimbului izotopic pentru măsurarea capacităţii de schimb a ionilor de Na, Cs, Tl, Sr şi Ba în mine-

ralele argiloase, în speță în bentonit și vermiculit, prin încălzire la diferite temperaturi. Se disting astfel două grupe de ioni. Peste 100°C, ionii mici se fixează în mod progresiv. Ionii mari nu se fixează apreciabil pînă la ~700°C, după care însă fixarea lor este rapidă. Sr^{2+} în bentonit mai aparține grupei ionilor mici, în timp ce în vermiculit se comportă deja ca un ion mare.
Se discută rezultatele obținute atît sub aspectul mecanismului de fixare, cît și al aplicării metodei de schimb izotopic.

Levi, H. W. și Schiewer, E. Z. Anorg. Allgem. Chem., **337**, nr. 1–2, apr. 1965, p. 105–112.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă metodă de sinteză a compușilor furanici. Se descrie o cale nouă de obținere a inelului furanic pornind de la γ-lactone α,β-nesaturate și hidrurile de alchilaluminiu. Procedeul constă în adăugarea, sub agitare, a unei soluții de $Al(alchil)_2H$ sau $Al(i\text{-butil})_3$ în tetrahidrofuran, la o soluție de γ-lactonă α,β-nesaturată în același dizolvant, urmată de extracție cu un dizolvant adecvat a combinației furanice respective. Reacția are loc în atmosferă inertă, la −20...−25°C, fiind necesară 0,5–1 oră pentru desăvîrșirea ei. Amestecul astfel obținut se tratează cu cîteva picături de acid sulfuric 10% și se extrage cu pentan. După spălare cu o soluție de bicarbonat de sodiu se usucă pe Na_2SO_4 și se distilă dizolvantul. Derivatul furanic a fost separat pe cale cromatografică pe o coloană cu alumină. Randamentele obținute pentru o serie de compuși policiclici variază între 45 si 74 %.

Minato, H., Nagasaki, T. Chem. Ind. (London), nr. 22, mai 1965, p. 899–900.

Sinteza unor noi combinații organice ale germaniului. S-au sintetizat o serie de noi compuși organici ai germaniului din seria aromatică, de tipul $(C_6H_5)_2Ge(C_6H_4X)_2$, în care $X = p$-brom, o-metil, p-etil, p-izopropil, p-metoxi, p-etoxi și p-fenoxi și s-a studiat influența substituenților din nucleul benzenic asupra proprietăților acestor combinații. Astfel, pornind de la dibromdifenilgermaniu, obținut prin bromurarea directă a tetrafenilgermaniului în mediu de tetraclorură de carbon, s-au obținut compușii amintiți prin substituția atomilor de brom cu grupele funcționale respective printr-o reacție Grignard:

$$(C_6H_5)_2GeBr_2 + 2BrMgC_6H_4X{-}n \rightarrow (C_6H_5)_2Ge(C_6H_4X{-}n)_2$$

Aceste combinații organice ale germaniului se prezintă sub formă de cristale albe, solubile în dizolvanți organici și insolubile în apă, ale căror temperaturi de topire și o serie de alte proprietăți fizice depind de natura substituentului în nucleul benzenic. Structura și compoziția substanțelor obținute cu randamente între 23 și 48,7% au fost determinate prin metode spectrometrice și analize de germaniu.

Sarankina, S. A. și Manulkin, Z. M. J. Obsc. Him., **35**, nr. 5, mai 1965, p. 845–848.

Accelerarea oxidării parafinei prin adaosul sărurilor de mangan și potasiu ale acizilor grași. Se prezintă rezultatele experiențelor privind influența concentrației unui amestec echimolecular de acetați de mangan și potasiu și a altor catalizatori de acest tip asupra vitezei de oxidare a parafinei. Oxidarea s-a condus la temperaturi de 105–120°C pînă la un indice de aciditate al oxidatului de 68–72, corespunzător unui conținut de acizi grași de 34–36%. S-a constatat că viteza de oxidare a parafinei în prezența catalizatorilor studiați este apropiată de cea obținută în cazul $KMnO_4$ sau al săpunurilor de potasiu și mangan.
S-a elaborat o metodă de preparare a catalizatorului pe bază de săruri de Mn și K ale acizilor grași inferiori și a carbonatului de mangan sau a minereului respectiv, care să înlocuiască MnO_2 sau $KMnO_4$, utilizați în prezent.

Tiutiunnikov, B. N. și Percenko, A. A. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 5, mai 1965, p. 27–29.

Sinteza mono- și dialchilpiridinelor substituite în pozițiile 3, 4 și 5. Prin condensarea aldehidelor sau cetonelor α,β-nesaturate cu eteri vinilici, sub presiune (pînă la 30 at) și la temperaturi cuprinse între 180 și 200°C, se obțin 2-alcoxi-3, 4-dihidropirani substituiți, cu randament de 50–75%. Aceștia se transformă prin refluxare cu apă și acid acetic în dialdehide glutarice. Încălzirea cu hidroxilamină în acid acetic a amestecului de reacție duce la formarea de piridine substituite. Se descrie obținerea 3,4-dimetilpiridinei (din aldehidă crotonică și etilpropenileter), 3,5-dimetilpiridinei (din metacroleină și etilpropenileter), 3-etilpiridinei (din 2-etilacroleină și vinilbutileter, sau din acroleină si buteniletileter) și a 3,5-dietilpiridinei (din 2-etilacroleină si buteniletileter) cu randament de 40–60%. Se dau caracteristicile intermediarilor: 2-etoxi-3,5-dimetil-, 3-etoxi-3,5-dimetil-, 2-n-butoxi-5-etil-, 2-etoxi-3-etil- și 2-etoxi-3,5-dietil-3,4-dihidropirani.

Ciumakov, I. I., Serstiuk, V. P. și Dzîgun, E. P. Ukr. Him. J., **31**, nr. 6, ian. 1965, p. 597–600.

Sinteza și reacțiile hidrocarburilor cu catenă ramificată. XVII. ***N*-clorosulfamide ca agenți de clorurare.** Fotoclorurarea la 25°C a unor n-alcani (heptan, octan, decan, dodecan, hexadecan) și izoalcani (2-metilheptan, 3,3-dimetilpentan, metilciclohexan) este comparată cu clorurarea inițiată de peroxizi cu clorură de sulfuril, cu *N*-clor-*N*-alchilsulfonamide și cu clorura acidului triclormetansulfonic. Raportul reactivității hidrogenului secundar față de cel primar (calculat din distribuția izomerică) al n-alcanilor este 2,1 la fotoclorurare, 3,5 la clorura de sulfuril, 4,3 la *N*-clor-*N*-*terț*-butilbenzensulfonamidă. Aceeași valoare se obține cu *N*-clor-*N*-n-butil- și *N*-clor-*N*-*terț*-butiltoluen-p-sulfonamidă. Cu *N*-clor-*N*-*terț*-butilmetansulfonamidă se obține un raport 3,0. Reactivitatea relativă a pozițiilor primare, secundare și terțiare în izoalcani este modificată de factori sterici, și pentru carbonul secundar de efecte polare. La clorurarea n-heptanului și n-decanului cu clorura acidului triclormetansulfonic se obține un amestec de cloruri secundare, cu circa 2% cloruri primare.

Fuller, A. E. și Hickinbottom, W. J. J. Chem. Soc., mai 1965, p. 3 228–3 234.

Reacția unui sistem Ziegler conținînd cobalt cu oxid de carbon. Sinteza directă a dicobaltoctacarbonilului și a unui acilcobalttetracarbonil la temperatura camerei. Sistemul Ziegler format la temperatura camerei din trietilaluminiu și stearat de cobalt în soluție hexanică (după degajare a circa 1 mol C_2H_6 pe atom de cobalt) absoarbe la temperatura camerei și presiunea atmosferică pînă la 2 moli oxid de carbon pe atom de cobalt. Prin spectrofotometrie în infraroșu se pune în evidență formarea treptată de $Co_4(CO)_{12}$ și $Co_2(CO)_8$, precum și a unui acilcobalttetracarbonil (cu benzi la 2 105, 2 046, 2 024 și 2 005 cm^{-1} izolat ca derivat de trifenilfosfină și caracterizat ca propionilcobalttetracarbonil $C_2H_5COCo(CO)_4$. Formarea acestui compus indică prezența de grupe etilcobalt în sistemul Ziegler inițial. Soluții analoge cu Ni sau Fe dau nicheltetracarbonil, respectiv fierpentacarbonil.

Szabo, P. și Marko, L. J. Organometal. Chem., **3**, nr. 5, mai 1965, p. 364–366.

Reducerea legăturii carbon-carbon cu ajutorul hidrurilor complexe ale metalelor. II. **O metodă nouă de obținere a ciclopropanilor.** Se arată că la reducerea alcoolilor alilici cu hidrura de litiu-aluminiu, faza de obținere a alcoolilor saturați poate fi ocolită, obținîndu-se ca produs final ciclopropanii respectivi. În acest sens s-a supus un amestec de *cis*- și *trans*-etil-α,β-dimetil-3,4-diclorcinamat reacției de reducere cu hidrura de litiu-aluminiu (exces 100%) prin refluxare în tetrahidrofuran, timp de o oră, sub atmosferă de azot, obținîndu-se cu un randament de 45% un produs care, după analiză elementară și spectru RMN, este dimetil-3,4-diclorfenilciclopropanul. Structura produsului obținut a fost confirmată printr-o sinteză independentă a acestuia pornind de la α,β-dimetil-3,4-diclorfeniletilena pe baza reacției Simmons-Smith.
Interpretarea teoretică a reacției de formare pe această cale a ciclopropanilor presupune apariția unui aluminat intermediar.

Jorgebso, M. J. și Friend, A. W. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 8, apr. 1965, p. 1 815–1 816.

Adiții la tripla legătură. III. **Reacția esterului dimetilic al acidului acetilendicarbonic cu dimetilsulfoxidul**

Winterfeld, E. Chem. Ber., **98**, nr. 5, mai 1965, p. 1 581–1 587.

Consecințele schimbului de clor între clorura de metil și clorura de aluminiu în polimerizarea cationică

Kennedy, J. P., Baldwin, F. P. Polymer, **6**, nr. 5, mai 1965, p. 237–242.

Mecanismul decarboxilării oxidative cu acetat plumbic

Kochi, J. K. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 8, apr. 1965, p. 1 811–1 812.

Reactivitatea chimică a unor radicali stabili

Mamedova, I. G., Buciacenko, A. L. și Neiman, M. B. Izv. Akad. Nauk SSSR Sci. Him., nr. 5, mai 1965, p. 911–914.

PETROCHIMIE

Capacitatea de aromatizare a catalizatorilor pe bază de boruri ai metalelor din grupa platinei. S-a studiat aromatizarea *n*-hexanului si *n*-octanului între 300 şi 550°C pe catalizatori pe Pd, Pt, Pd-B, Pt-B, Rb-B depuşi pe cărbune activ, cu un conţinut de 20% componentă activă; s-a constatat că aceşti catalizatori prezintă o activitate bună în reacţia de dehidrociclizare a parafinelor.

Comparînd activitatea catalizatorilor pe bază de boruri, s-a constatat că borura de platină favorizează reacţia de dehidrociclizare în comparaţie cu cea de cracare a hidrocarburilor, pe cînd conversia totală obţinută pe borura de paladiu este mai mare. În ceea ce priveşte borura de rodiu, aceasta are o comportare oarecum diferită. Dacă în prima oră se obţin în prezenţa acestui catalizator randamente mici în hidrocarburi aromatice, reacţia de cracare fiind cea predominantă, după 2 ore, randamentele obţinute în hidrocarburi aromatice ating o valoare maximă, pentru a scădea iarăşi după 3 ore de la 44,5 la 17,5%. Analizele amestecurilor de reacţie au fost efectuate pe calea cromatografiei gaz-lichid, folosind dioctilsebacatul drept fază staţionară.

Rozenhart, M. I., Polkovnikov, B. D., Polinin, V. L. Taber, A. M. şi Ghitis, K. M. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him. nr. 5, mai 1965, p. 919–922.

Oxidarea cu aer a hidrocarburilor ciclice în prezenţa acidului boric. La oxidarea ciclododecanului la 150°C cu aer pînă la o concentraţie rezidualã de oxigen de 10 g/kg, întregul oxigen se găseşte ca oxigen hidroperoxidic, corespunzînd unei transformări de circa 5%; mai departe, diferenţa oxigen total — oxigen peroxidic creşte treptat. La o transformare de peste 7,5%, viteza de descompunere a peroxidului este mai mare decît cea de formare. La oxidarea în prezenţa P_2O_5, curbele au o alură asemănătoare, dar maximul concentraţiei de oxigen peroxidic este mai mic (circa 6 g/kg la 150°C, circa 4 g/kg la 160°C) şi permanent, concentraţia de oxigen peroxidic este mai mică decît cea de oxigen total. Descompunerea hidroperoxidului de ciclododecil izolat, efectuată în soluţie de 10% în ciclododecan în absenţa şi în prezenţa acidului boric, demonstrează efectul acestuia, deosebit de cel al altor acizi organici sau anorganici (raport ciclodecahexanol-ciclododecanonă 10:1 pînă la 10:4 faţă de raportul uzual 1:1,2 pînă la 1:7).

Broich, F. şi Graseman, H. Erdöl Kohle, **18**, nr. 5, mai 1965, p. 360–364.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Influenţa nucleului aromatic asupra structurii şi proprietăţilor poliuretanilor pe bază de etilenglicol. Făcînd parte dintr-o lucrare mai amplă, al cărui subiect îl constituie relaţia dintre structura moleculară a polimerilor şi proprietăţile lor fizice, acest studiu se ocupă cu sinteza şi proprietăţile unor poliuretani aromatici pe bază de etilenglicol şi a analogilor lor alifatici.

Variaţiile structurale ale lanţului polimer cît şi proprietăţile fizice ale macromoleculelor rezultate prin introducerea nucleelor aromatice în lanţul poliuretanului alifatic liniar au fost stabilite prin măsurarea temperaturilor de topire şi de sinterizare ale polimerilor cît şi prin difracţie cu raze X. S-a stabilit, printre altele, că poliuretanii obţinuţi din diaminodifenilmetan şi etilenglicol au o formă spiralată, spre deosebire de alţi poliuretani analizaţi, care au o asemănare mai evidentă cu poliamidele corespunzătoare.

Lyman, D. J., Heller, J. şi Barlow, M. Makromol. Chem., **84**, mai 1965, p. 64–79.

Polimerizarea stirenului în prezenţa emulgatorilor neionici. 2. Variaţia dimensiunii particulelor latexurilor de polistiren în funcţie de condiţiile polimerizării şi de natura emulgatorilor neionici. În scopul lămuririi particularităţilor reacţiei de polimerizare a stirenului în prezenţa emulgatorilor neionici, s-au determinat dimensiunile particulelor de latex în funcţie de natura emulgatorului, de concentraţia lui şi de gradul de polimerizare. S-a constatat că, independent de natura emulgatorilor, dimensiunile particulelor de latex polistirenic nu depind de gradul de polimerizare. În cazul utilizării emulgatorilor Pluronic F-68 şi OP–18, dimensiunile particulelor de latex scad cu creşterea concentraţiei emulgatorului. Măsurătorile granulometrice, efectuate prin metoda microscopiei electronice, concordă cu cele efectuate prin metoda dispersiei luminii.

Griţkova, I. A., Ustinova, Z. M. şi Fodiman, N. M. Kolloidn J., **27**, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 338–340.

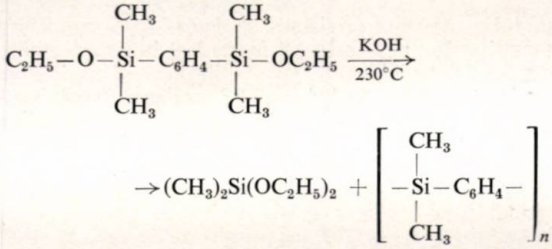
Copolimerizarea catalitică a propilenei cu butilene în scopul obţinerii heptenelor. Dezvoltarea rapidă a industriei materialelor plastice impune necesitatea fabricării intermediarilor pentru sinteza plastifianţilor (alcoolii graşi sintetici, obţinuţi din heptene si nonene). În lucrare se expun rezultatele experienţelor de copolimerizare catalitică a propilenei cu butilenele pe catalizatorul industrial de acid fosforic pe suport de kieselgur. Parametrii optimi ai procesului sînt: temperatura 200°C, presiunea 5 at, viteza volumetrică a gazelor $2h^{-1}$, raportul molar propilenă: butilenă 1:1–1,3:1, conţinutul total de hidrocarburi nesaturate în materia primă 30–35% (în greutate). În aceste condiţii, randamentul fracţiunii heptenice este de 17,8%, iar al fracţiunii octenice şi nonenice de 17,8, respectiv 10,3%. Fracţiunea heptenică conţine circa 90% monoolefine.

Ciheidze, O. I., Potolovski, L. A., Doladughin, A. I. Jarov, G. A. şi Akişina, L. A. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 4, apr. 1965, p. 1–5.

Studiul reacţiei oxigenului cu produsele de modificare termoradiativă a polietilenei prin metoda rezonanţei paramagnetice de electroni. Tratament termic pînă la 750°C. Studiul RPE al reacţiei oxigenului cu produsele de modificare termoradiativă ale polietilenei indică o dependenţă a adsorbţiei oxigenului de concentraţia în centrii paramagnetici şi de presiunea oxigenului. Pe baza studiului s-au elaborat reprezentări detaliate asupra structurii acestor materiale. La o acţiune radioactivă intensă, în polietilena de presiune înaltă apar diferite domenii, apropiate ca structură, de policonjugare preferenţială. La tratament termic ulterior pînă la 800°C aceste domenii se dezvoltă pe seama zonelor mai puţin structurate, cu atît mai eficient cu cît este mai înaltă temperatura de tratament termic. Pe baza acestor reprezentări se pot interpreta proprietăţile electrice ale materialelor.

Grişina, A. D. şi Bah, N. A. J. Strukt. Him. **6**, nr. 2, apr. 1965, p. 198–203.

Reacţia de disproporţionare — o nouă metodă de sinteză a polimerilor silico-organici. Sinteza polifenilensilanilor. La încălzirea *bis*-(dimetiletoxisilil)-benzenului cu cantităţi catalitice de reactanţi nucleofili se separă dimetiletoxisilan şi se formează polidimetilfenilensilani:



Funcţie de gradul de avansare a reacţiei după cantitatea de dimetildietoxisilan separat prin polimerizare în trepte se pot obţine oligomeri pînă la polimeri, cu viscozitate intrinsecă 0,4, solubili în dizolvanţi organici.

Drept catalizatori pot servi hidroxizii, alcoxizii metalelor alcaline, amidele etc. Reacţia decurge după un mecanism ionic.

Andrianov, K. A., Pahomov, V. I. şi Ghelperina, V. M. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **162**, nr. 1, mai 1965, p. 79–81.

Polimerizarea în emulsie a stirenului iniţiată ca diacilperoxizi. Viteza de polimerizare în emulsie a stirenului se micşorează în seria diacilperoxizilor acizilor alifatici pe măsura creşterii radicalului hidrocarbonat al grupării peroxidice. Gradul de dispersie al latexurilor sintetice obţinute variază în acelaşi sens. Peroxizii acizilor inferiori — peroxizii de butiril şi de valerianil — dau o viteză iniţială de polimerizare ridicată, care se micşorează ca urmare a unor procese de frînare.

Viteza de polimerizare în seria butiril-caprilil scade liniar cu numărul de atomi de carbon din radicalul legat de grupa peroxidică; cu trecerea la termenii ulteriori ai seriei, această viteză variază puţin. Peroxizii acizilor capronic şi oenantic prezintă activitate maximă la polimerizarea stirenului în emulsie din seria peroxizilor experimentaţi; această activitate este apropiată de cea a hidroperoxizilor.

Ivancev, S. S., Solomko, N. I. şi Iurjenko, A. I. Ukr. Him. J., **31**, nr. 3, iun. 1965, p. 603–607.

Polimerizarea continuă a nitrilului acrilic într-un reactor de tip cisternă. S-au cercetat la scară de laborator polimerizarea continuă a nitrilului acrilic și copolimerizarea cu metacrilatul de metil într-un reactor de tip cisternă. S-a stabilit că în anumite limite de concentrație (între 0,4 și 1,2 moli monomer la litrul de amestec) nu se manifestă o dependență între gradul de conversie și concentrația monomerului. Masa moleculară a produsului finit poate fi influențată variind concentrația monomerului în reactor, fără ca randamentul procesului să scadă.

Bero, M. și Laczkowski, M. Przemysl Chem., **44**, nr. 5, mai 1965, p. 269–271.

Stabilizatori ai materialelor plastice la acțiunea luminii. S-a efectuat o comparație între spectrele de absorbție ale diferiților compuși conținînd grupa funcțională 2-hidroxibenzoil. Spectrele de absorbție în lumina ultravioletă, determinate în aceleași condiții, folosind același dizolvant și probe cu greutate echimoleculară, permit efectuarea unei aprecieri concludente a capacității de absorbție a probelor cercetate, în funcție de structura acestora. Se dau spectrele de absorbție în ultraviolet ale unor derivați ai acidului salicilic și ai benzofenonei.

Holcik, J., Karvas, M. și Pospisil, A. Chem. Průmysl, **15 (40)**, nr. 5, mai 1965, p. 288–291.

Distribuția de secvențe în copolimeri. Încercări chimice. Se descriu metodele chimice pentru determinarea distribuției de secvențe în copolimeri. Rezultatele obținute prin diverse metode pot fi comparate prin «cifra de bloc» (RC Blockzahl, run number), definită ca media numărului de secvențe de monomer (sau blocuri) care apar într-o catenă de polimer pentru 100 unități monomere. Se dau ecuațiile care permit calcularea cifrei de bloc, funcție de compoziția copolimerului și tipul de polimerizare. Ca metode chimice pentru măsurarea distribuției de secvențe se indică degradarea oxidativă (copolimeri butadienă-metacrilat de metil, acetat de vinil-carbonat de vinil), degradarea enzimatică (de exemplu cu chimotripsină a copolimerilor acidului *L*-glutamic - *L*-tirozină), hidroliza selectivă (copolimeri 3,3-*bis*-clormetiloxaciclobutan-β-propiolactonă), degradarea termică (copolimeri stiren-α-metilstiren, etilenă-metacrilat de metil etc.). Se discută reacții ale copolimerilor de tipul ciclizărilor intra- sau intersecvențiale.

Harwood, H. J. Angew. Chem., **77**, nr. 9, mai 1965, p. 405–413.

Poli-α-cianostiren. α-Cianostirenul, obținut din condensarea cianurii de benzil cu formaldehida în prezența bazelor, polimerizează foarte lent în prezența inițiatorilor radicalici. La inițiere cu tri-*n*-butilfosfină și tetrakisdimetilaminotitan se obțin rapid, la −78°C, polimeri înalți, incolori, fuzibili, solubili, și cu masă moleculară medie 5 000. Polimerul preparat la 0°C este brun, insolubil și infuzibil. Diagramele de raze X nu indică ordonarea. Se dau vitezele de dimerizare în diverse condiții (nediluat, 50% în acetonă, benzen, inhibat etc.), deducîndu-se posibilitatea de stocare la −78°C în soluție (timp de înjumătățire la −78°C în acetonă 1 370 ore, la 26°C în benzen 130 ore).

Hughes, L. J. și Perry, E. J. Polymer Sci., A **3**, nr. 4, apr. 1965, p. 1 527–1 533.

Cinetica și mecanismul polimerizării trioxanului. Se studiază chimic și prin colorimetrie adiabatică polimerizarea trioxanului în dicloretan, în prezența dietileteratului trifluorurii de bor. S-au determinat efectul termic al reacției de polimerizare ($\Delta H_2 = -2{,}09 \pm 0{,}02$ kcal pentru 1/3 mol trioxan la 56–60°C) și căldura de dizolvare a trioxanului ($\Delta H_{dis} = 1{,}19 \pm 0{,}01$ kcal pentru 1/3 mol trioxan). În timpul perioadei de inducție a reacției se formează polimeri inferiori solubili, care pot constitui germeni de cristalizare. Aceștia inițiază o reacție accelerată, a cărei viteză depinde de mărimea suprafeței cristaline disponibile pentru depunerea sau formarea de polimer. S-au obținut ecuații cinetice care descriu satisfăcător dependența observată. Fotomicrografii ale cristalelor la diferite trepte ale polimerizării indică o creștere continuă a dimensiunilor cristalelor inițiale, fără formarea de noi germeni de cristalizare, polimerizarea avînd loc la suprafața cristalului în creștere.

Leese, L. și Baumber, M. W. Polymer, **6**, nr. 5, mai 1965, p. 269–286.

Examenul RMN al propilenei cu diferite structuri și regularități sterice. Au fost cercetate spectrele de rezonanță magnetică nucleară, la 60 și 100 Mc/s, la unele polipropilene, izotactice și sindiotactice, deuterate, folosindu-se compuși de o înaltă puritate sterică. Atenție specială s-a acordat parametrilor fundamentali ai diferitelor spectre: deplasările chimice («Chemical shifts») și constantele de legare. Rezultatele obținute sînt confruntate cu datele din literatura de specialitate.

Se indică o metodă RMN pentru evaluarea stereoregularității în polimeri nedeuterați.

Natta, G., Lombardi, E., Segre, A. L., Zambelli, A. și Marinangeli, A. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 4, apr. 1965, p. 378–383.

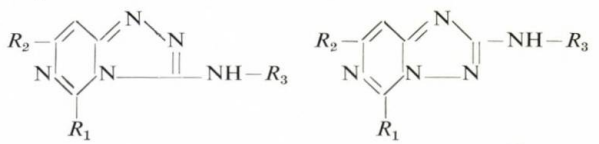
MEDICAMENTE

Configurația absolută a alcaloizilor din grupa aspidosperminei. Se prezintă un studiu al configurației absolute a alcaloizilor din grupa aspidosperminei, obținute cu ajutorul curbelor de dispersie a rotației optice. Sînt indicate curbele caracteristice pentru alcaloizii care conțin o grupă cromoferă de tipul indoleninei sau al esterului β-anilinacrilic. Configurația absolută a alcaloizilor studiați prin metoda dispersiei rotației optice concordă cu cea sugerată anterior prin corelarea rotațiilor moleculare ale acestor compuși cu cele ale unor alcaloizi din grupa stricninei.

Se discută relațiile sterice dintre alcaloizii din grupa aspidosperminei și alți alcaloizi indolici vegetali.

Klyne, W., Gwan, R. J., Bycroft, B. W., Schumann, D. și Schmidt, H. Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 3, apr. 1965, p. 443–452.

***S*-Triazolopirimidine. II. Sinteza ca agenți terapeutici potențiali.** Se descrie obținerea unor 3-amino-*s*-triazolo [4,3-*c*] pirimidine (I), a izomerilor lor 2-amino-*s*-triazolo- [2,3-*c*] pirimidine (II) și a unor aminoderivați α-substituiți:



I II

Compușii din clasa I se obțin prin reacția clorcianului cu hidrazinopirimidine; izomerii II se obțin fie prin izomerizarea compușilor cu acid clorhidric diluat, fie direct, efectuînd reacția în soluție de acid clorhidric. Derivații 2-substituiți se prepară de la 4-tioureido-, 4-semicarbazido- sau 4-tiosemicarbazidopirimidinele corespunzătoare. Substanțele sînt de interes terapeutic potențial ca agenți bronhodilatatori.

Miller, G. W. și Rose, F. L. J. Chem. Soc., mai 1965, p. 3 357–3 368.

Efectul unor compuși antitumorali asupra cineticii reacțiilor înlănțuite

Erusalimski, A. L. și Kazmin, S. D. Ukr. Him. J., **31**, nr. 5, mai 1965, p. 521–523.

Substanțe neurotrope și psihotrope. IV. Unii derivați noi ai dibenzo-(b-f) (1-4)-tiazepinei

Jílek, J. O., Pelz, K., Pavlíčková, D. și Protiva, M. Collect. Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 5, mai 1965, p. 1 676–1 683.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Despre puterea de spălare și higroscopicitatea unor sisteme dodecilbenzensulfonat de sodiu-sulfat de sodiu. S-au cercetat activitatea de solubilizare, puterea de spălare, higroscopicitatea și aglomerativitatea unor sisteme dodecilbenzensulfonat de sodiu-sulfat de sodiu (DBSNa-Na_2SO_4) în funcție de structura și compoziția DBSNa.

S-a constatat că activitatea la solubilizare (determinată cu orange OT ca solubilizant) și puterea de spălare cresc pînă la un maxim și apoi descresc pînă la zero, o dată cu creșterea durității, pentru toate tipurile de DBSNa, cu excepția *n*-DBSNa, cînd o parte din sulfatul de sodiu este înlocuit cu tripolifosfat de sodiu, atunci maximul este deplasat spre durități mai mari sau nici nu se constată o micșorare a activității de solubilizare și a puterii de spălare chiar la durități mult mai mari.

Higroscopicitatea și aglomerativitatea diferă după structura și compozițiile de DBSNa. Higroscopicitatea este cu atît mai

mare cu cît poziția nucleului benzenic este deplasată de la capătul catenei alchilice spre mijloc și cu cît catena alchilică este mai ramificată. Aceeași tendință o manifestă și capacitatea de aglomerare (care a fost determinată cu ajutorul unui aparat nou).

Kimura, Y., Tanimori, G. și Shimo, T. Bull. Chem. Soc, Japan, **38**, nr. 4, apr. 1965, p. 607–611.

Biodegradabilitatea auxiliarilor textili. Unii agenți de suprafață, utilizați ca auxiliari textili, au prezentat grave neajunsuri în practica utilizării lor, și anume: formarea de spume în apele curgătoare, efecte cancerigene, perturbarea funcționării stațiilor de epurare a apelor reziduale, impurificarea apelor de suprafață și subterane, efecte toxice asupra faunei și florei acvatice etc.

Se discută mecanismul biodegradabilității agenților de suprafață, relația dintre structura chimică și biodegradabilitate, clasificarea agenților de suprafață în funcție de biodegradabilitatea lor, metodele de control analitic al epurării apelor reziduale.

De asemenea se discută unele aspecte juridice ale problemei, precum și posibilitățile de înlocuire a unora dintre aceste produse, ținînd seama de criteriile economice legate de fabricarea și utilizările lor.

Salquain, J. Teintex, **30**, nr. 4, apr. 1965, p. 233–259.

Termodinamica micelizării *N*-alchilbetainelor

Molyneux, P., Rhodes, C. T. și Swarbrick, J. Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 509, mai 1965, p. 1 043–1 053.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Influența condițiilor de preparare a sistemului catalitic asupra valenței vanadiului și asupra procesului de copolimerizare a etilenei cu propilenă. Cercetări anterioare au arătat că în procesul de copolimerizare a etilenei cu propilena, combinațiile organo-metalice ale vanadiului și aluminiului dau cele mai bune rezultate.

Pe baza acestor fapte, pentru copolimerizarea etilenei cu propilena s-a folosit un sistem catalitic format din $Al(C_2H_5)_2Cl$ și $VOCl_3$ și s-a studiat influența modului de preparare a catalizatorului și condițiile sale de păstrare asupra gradului de reducere a vanadiului și implicit asupra acestui proces de copolimerizare. Rezultatele cele mai bune (conversii, viteze de reacții etc.) au fost obținute pentru un raport $Al:V > 3$, ceea ce corespunde domeniului pentru care valența medie a vanadiului a atins un nivel stabil.

Conținutul grupelor propilenice depinde într-o măsură importantă de temperatură și durata procesului de copolimerizare. Astfel, polimerii formați în primele minute conțin mai puțină propilenă decît cei obținuți ulterior, avînd totodată o structură mai puțin ramificată.

Cu toate că activitatea sistemului catalitic studiat scade relativ repede cu timpul, la temperaturi sub 0°C se pot atinge productivități suficient de mari care să justifice folosirea lui pe scară industrială.

Oblui, I., Uhniat, M. și Novakovska, M. Visokomolekul. Soedin, **7**, nr. 5, mai 1965, p. 939–944.

Polimeri noi pe bază de combinații organice ale borului. O dată cu descoperirea unei clase noi de combinații organice ale borului — carboranii — s-a putut realiza procesul de obținere a polimerilor heterocatenari care conțin în lanțul principal grupele carbonice — $B_{10}H_{10}$. Astfel, s-au obținut poliestercarboranii simpli și micști, primii prin reacția de poliesterificare între di-(oximetil)-carboranul și acizii polimetilendicarboxilici sau perfluordicarboxilici, iar ceilalți printr-un proces în două etape. În prima etapă se obțin poliesteri cu masă moleculară mică din di-(oxietil)-carboran și acidul polimetilendicarboxilic și din polimetilendiolul și același acid dicarboxilic, iar în cea de-a doua etapă, printr-o reacție de poliesterificare între cele două produse obținute anterior rezultă un poliestercarboran mixt.

Se descriu, de asemenea, trei metode de obținere a poliestercarboranilor, dintre care cea care se bazează pe reacția dintre di-(oximetil)-carboran și di-(clormetil)-carboran este cea mai interesantă.

Mai sînt indicate proprietățile fizico-chimice cele mai importante ale acestor noi polimeri.

Jigaci, A. F., Sobolevski, M. V., Sarișvili, I. G. și Akimov, B. A. Plasticeskie Massî, nr. 5, mai 1965, p. 20–21.

Cristalizarea polietilenizoftalatului

Yamadera, R. și Sonoda, C. Polymer Letters, **3**, nr. 5, mai 1965, p. 411–418.

Reticularea prin radiații a unor polielectroliți pe bază de poliacrilamidă

Holodova, I. D., Sarpatii, V. A. și Zakatova, N. V. Visokomolekul. Soedin, **7**, nr. 5, mai 1965, p. 795–802.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Aplicarea concomitentă a derivaților triazinici și a îngrășămintelor minerale. În ultimii ani s-au elaborat numeroase lucrări privind aplicarea concomitentă a ierbicidelor triazinice (simazin și atrazin) și a îngrășămintelor chimice (azotat de amoniu, superfosfat și clorură de potasiu), uneori și în combinație cu insecticide (HCH, heptaclor).

Se prezintă rezultatele obținute în seră cu amestecuri triple de derivați triazinici, îngrășăminte și ierbicide pe diverse tipuri de soluri și în funcție de durata de depozitare a amestecului. S-a constatat că în amestecurile cu superfosfat simplu și dublu eficacitatea ierbicidă a derivaților triazinici este parțial inhibată, fapt atribuit acidității libere din aceste îngrășăminte.

Ianișevski, F. V., Potatueva, I. A. și Grițevici, I. G. Agrohimiia, nr. 4, apr. 1965, p. 89–94.

CHIMIE BIOLOGICĂ

Problema biosintezei proteinelor. Analiza stadiului actual al dezvoltării biologiei arată că atenția cea mai mare se acordă problemelor legate de biosinteza proteinelor, care are un rol hotărîtor în toate procesele vitale. După prezentarea schemei generale de biosinteză a proteinelor cu participarea acizilor nucleici, se trec în revistă problemele codului genetic, ale păstrării și reproducerii informației codificate, ale transmiterii (transcripției) informațiilor de la acidul DNC la particulele care sintetizează proteinele — ribosomii — antrenarea aminoacizilor la biosinteza proteinelor. Se examinează procesul de sinteză a proteinei în ribosom (translația), structura ribosomilor, și în încheiere se discută problema reglării biosintezei proteinelor în celula vie.

Spirin, A. S. Vestn. Akad. SSSR, **35**, nr. 4, apr. 1965, p. 51–64.

Reacția izotiocianaților cu aminoacizii, peptidele și proteinele. III. **Cinetica și mecanismul de reacție al izotiocianaților aromatici cu acidul tioglicolic.** Izotiocianații reacționează cu tioglicolatul prin intermediul grupei sulfhidrilice ionizante. În condițiile studiate, produsele reacției sînt metil-*N*-arilditiocarbamații, care se ciclizează în mediu acid. Constantele vitezelor de reacție ale arilizotiocianaților cu tioglicolatul sînt în medie cu două ordine de mărime mai mari decît cu glicina sau ionii OH^- (reactivitatea s-a studiat în condiții identice).

Valorile energiei de activare după Arrhenius și logaritmul factorului de frecvență se supun relației izocinetice a lui Leffler.

Drobnica, L. și Augustín, J. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 5, mai 1965, p. 1 618–1 625.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza produselor de oxidare a *o*-xilenului în fază vapori. De la oxidarea în fază vapori a *o*-xilenului cu aer, cu catalizatori pe bază de V_2O_5, la temperaturi de 400–500°C, se formează, pe lîngă anhidridă ftalică, o serie de alți compuși: unele sînt produse intermediare de reacție, altele de la oxidarea anhidridei ftalice, iar altele rezultă din oxidarea produselor intermediare.

Se descrie o metodă pentru determinarea cantitativă, rapidă, a produselor de oxidare a *o*-xilenului în fază vapori. În acest scop, amestecul de oxidare se dizolvă în dioxan. Anhidrida ftalică și cea maleică se determină polarografic, *o*-xilenul, anhidrida citraconică, acidul benzoic, acidul *o*-toluic, anhidrida *o*-toluică și ftalida, prin cromatografie de gaze, iar apa de reacție, cu reactivul Karl Fischer. Compoziția gazului de reacție se

determină, de asemenea, cu ajutorul cromatografiei de gaze. În condiții speciale de cataliză a fost posibilă stabilirea prezenței dialdehidei *o*-ftalice și a ftalatului acid al alcoolului *o*-metilbenzilic în soluția dioxanică a produselor de reacție.
Cantitatea de produse neidentificate cu metoda prezentă variază de la 2 la 4%.

Bernardini, F., Ramacci, M. și Paolacci, A. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 5, mai 1965, p. 285–289.

Analiza amestecurilor de apă și combinațiile cu conținut de oxigen prin cromatografia gaz-lichid. Analiza cromatografică a unor amestecuri de apă cu alcooli, cetone sau aldehide constă în aceea că la temperaturi joase, necesare unei bune separări a acestor combinații organice, apa nu se separă bine, formînd pe cromatogramă curbe cu vîrfuri nesimetrice. Aceasta se datorește, probabil, adsorbției apei pe suportul folosit. Pentru înlăturarea acestei deficiențe s-au propus o serie de metode care nu reprezintă însă o rezolvare completă a problemei.
Folosind drept fază staționară polietilenglicolul cu o masă moleculară 2 000, pe diferite suporturi, s-a studiat separarea unor combinații organice cu conținut de oxigen în prezența apei. Dintre suporturile folosite (diatomită sub formă de nisip, sticlă de molibden tratată în diferite moduri, sticlă cu pori între 500 și 1 000 Å, clorură de sodiu, ceramică specială etc.), rezultatele cele mai bune au fost obținute cu clorura de sodiu. Pe o astfel de coloană s-au studiat condițiile optime de cromatografie (temperatură, viteză de eluare etc.), în funcție de compoziția amestecurilor amintite.

Salagovici, A. V. și Iakerson, V. I. Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Him., nr. 5, mai 1965, p. 882–888.

Metodă rapidă de determinare a azotului în îngrășămintele complexe. În prezent se acordă o deosebită atenție obținerii îngrășămintelor mixte și complexe concentrate, avînd azotul drept unul dintre principalele componente. Pentru determinarea azotului total în îngrășămintele complexe s-a folosit o metodă în care proba se tratează cu acid sulfuric (conținînd 6 g acid salicilic la 100 ml) în prezența tiosulfatului de sodiu ca reducător, conform reacției:

$$4HNO_3 + 3H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \rightarrow 4SO_2 \cdot NO_2 \cdot OH + 2NaHSO_4 + 3H_2O$$

Prin formarea acidului nitrozilsulfonic se elimină pierderile de azot prin volatilizare. Prin reacția acestui acid cu acidul sulfosalicilic se formează un nitroderivat care este redus la fierbere pînă la aminoderivat și apoi la amoniac, care este legat de H_2SO_4 sub formă de $(NH_4)_2SO_4$. Se descriu mersul determinării și rezultatele obținute. Durata unei analize este de 2–2,5 ore (față de 5 ore necesare pentru metoda Kjeldahl).

Makarevici, V. M. Agrohimiia, nr. 4, apr. 1965, p. 113–115.

Metodă rapidă de dozare fotometrică a siliciului în fonte și oțeluri. S-a pus la punct o metodă fotometrică de dozare a siliciului în fonte și oțeluri, bazată pe folosirea Fe^{2+}, format la dizolvarea probei analizate, pentru reducerea complexului silicomolibdenic. S-a constatat că prin amestecarea soluțiilor de silicat de sodiu și sare Mohr, în condiții adecvate de aciditate (H_2SO_4 0,12–0,25 *N*), apare o colorație intensă și stabilă. Prezența unui exces de 1 000 de ori de fier bivalent în sistemul analizat nu influențează absorbția luminii de către soluția complexului silicomolibdenic albastru. Studiul influenței concentrației de molibdat a arătat că excesul optim este de 300 de ori.
Metoda descrisă este aplicabilă fontelor și oțelurilor cu 0,8–3,0% Si, solubile în acid sulfuric.

Sahova, Z. F. și Dorohova, E. N. Vestn. Mosk. *un-ta*, Ser II, Himia, 20, nr. 20, mart.-apr. 1965, p. 77–78.

Analiza prin spectroscopie în infraroșu a produselor de descompunere termică a hidroperoxidului de izopropilbenzen. Se descrie o metodă cantitativă pentru analiza prin spectroscopie în infraroșu a produselor de descompunere termică a hidroperoxidului de izopropilbenzen folosind următoarele frecvențe: hidroperoxid de izopropilbenzen 837 cm^{-1}, dimetilfenilcarbinol 955 cm^{-1}, peroxid de cumil 855 cm^{-1}, fenol 815 cm^{-1}, α-metilstiren 1 686 cm^{-1}, acetofenonă 890 cm^{-1}, acid formic (dimer), acetonă 1 725 cm^{-1}, acid formic (monomer) 1 745 cm^{-1}.
În masa de reacție a fost separat și izolat peroxidul de cumil (6–40%).

Șabalin, I. I. și Simanov, V. A. Neftehimiia, **5**, nr. 2, mart-apr. 1965, p. 251–255.

Determinarea rapidă a seleniului în nămolurile anodice și din industria acidului sulfuric. Pentru extragerea seleniului din nămolurile anodice și cele din industria acidului sulfuric, s-a folosit amalgamul de sodiu 1%. Proba de nămol se agită cu amalgamul timp de 10–15 min, iar apoi se spală amalgamul de 4–5 ori cu apă fierbinte, întreaga cantitate de seleniu trecînd în soluție. Telurul aflat în nămoluri nu deranjează determinarea, telurura de sodiu fiind un compus instabil, care se oxidează pînă la telur metalic. Seleniul rămas în soluție se dozează colorimetric sau volumetric.

Șevciuk, I. A., Nikolskaia, N. N. și Simonova, T. N. Zavodsk. Labor., **31**, nr. 5, 1965, p. 543–545.

Determinarea polarografică a germaniului în minereuri și concentrate. Metoda se bazează pe distilarea germaniului (se dă schema aparatului), urmată de dozarea polarografică într-o soluție ce conține carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu și complexon III, la *p*H = 8–9. Metoda permite separarea germaniului de toate elementele însoțitoare, în afară de arsen, și este indicată pentru analiza probelor cu un conținut de la sutimi pînă la 20% germaniu. Eroarea relativă este mai mică de 1%.

Volkova, G. A. și Gocevanov, V. G. Zavodsk. Labor., **31**, nr. 5, 1965, p. 541–543.

Schemă de separare pentru galiu, indiu, taliu, germaniu, staniu și plumb prin extracție cu dizolvanți cu *N*-benzoil-*N*-fenilhidroxilamină. Se propune o schemă de separare pentru galiu, indiu, taliu, germaniu, staniu și plumb, bazată pe extracție cu *N*-benzoil-*N*-fenilhidroxilamină (BPHA) și cloroform. Germaniul se extrage în cloroform, în mediu de HCl 8*M*; staniul tetravalent în BPHA + cloroform, în mediu de HCl 0,8*M* sau $HClO_4$ 4*M*. Celelalte elemente se extrag în soluții-tampon acid acetic-acetat, galiul la *p*H = 3,1, indiul la *p*H = 5,3 și plumbul la *p*H = 7,8. Pentru toate metalele au fost realizate extracții de ordinul a 94,4–99,8%, într-un timp scurt. Se dau condițiile de lucru pentru realizarea repartiției optime a fiecărui element între cele două faze lichide.

Lyle, S. J. și Shedrkar, A. D. Anal. Chim. Acta. **32**, nr. 6, iun. 1965, p. 575–582.

Determinarea 2,4-*D* și 2,4,5-*T* și a derivaților lor în produsele condiționate prin metoda cromatografiei de gaze. Se descrie o metodă de cromatografie de gaze pentru identificarea esterilor 2,4-*D*, precum și pentru dozarea esterilor metilici ai 2,4-*D* și 2,4,5-*T* ca atare sau în amestec. Pentru determinările cantitative se efectuează în prealabil o transesterificare cu o soluție metanolică de BCl_3.
Metoda prezentată este specifică și permite detectarea izomerilor acidului 2,4-*D*, care sînt prezenți ca impurități. Metoda cromatografiei de gaze a fost utilizată și pentru analiza calitativă a amestecurilor de diferiți esteri alchilici ai 2,4-*D* (ester etilhexilic, izooctilic, butoxietoxipropilic și butilic).

Pursley, P. L. și Schall, E. D. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **48**, nr. 2, apr. 1965, p. 327–333.

Analiza unor amestecuri de apă grea – apă prin reducerea și cromatografia în fază gazoasă

Bastiok, J., Baverez, M. și Castagne, M. Bull. Soc. Chim. France, nr. 5, mai 1965, p. 1 292–1 295.

Determinarea zincului și a plumbului în aditivi și în uleiurile cu aditivi

Sosnina, N. P., Tarasov, A. I. și Muzîcenko, V. I. Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 5, mai 1965, p. 58–60.

Analiza cantitativă a îngrășămintelor mixte prin difracția razelor X

Ando, J., Smith, J. P., Siegel, M. R. și Jordan, J. E. J. Agr. Food Chem., **13**, nr. 2, mart.-apr. 1965, p. 186–195.

Determinarea fotometrică a borului cu derivați oxazinici

Skaar, O. B. Anal. Chim. Acta, **32**, nr. 6, iun. 1965, p. 508–514.

Determinarea furfurolului la fabricarea polimerului FA

Maslennikov, F. A. și Porîvaeva, G. N. Plasticeskie Massî, nr. 5, mai 1965, p. 56–57.

Titrarea fotometrică a cobaltului cu hexacianoferat (III)

Poppe, H. și Den Boef, G. Talanta, **12**, nr. 6, iun. 1965, p. 625–637.

DIVERSE

Scintilația în heliu gazos. Se descrie un contor gazos cu scintilație lucrînd la 40 at, la care s-a încercat maximalizarea randamentului de scintilație în heliu. Proprietățile de scintilație ale heliului în acest contor depind de natura materialului de acoperire a pereților contorului (aluminiu acoperit cu salicilat de sodiu, difenilstilben ca atare sau depus pe MgO pe aluminiu), puritatea gazului (randamentul crescînd cu puritatea gazului) și presiunea; cu heliu purificat și pentru o anumită cantitate de energie depusă în gaz, înălțimea impulsului de scintilație crește cu presiunea P aproximativ după funcția $kP/1 + KP$, în care k și K sînt constante de proporționalitate.

Esterling, R. J. și Lipman, N. H. Rev. Sci. Instr., **36**, nr. 4, apr. 1965, p. 493–497.

Optimizarea în tehnica procedeelor electrochimice. Se dă o formulare cantitativă a problemei optimizării celulelor electrolitice, ținîndu-se seamă de cheltuielile de energie la electroliză, de cheltuielile de investiție (variabile și constante), precum și de cheltuielile de agitare. Relațiile derivate sînt ilustrate prin exemple numerice. Astfel, este discutată optimizarea la agitare constantă, pentru care, după stabilirea relației pentru densitatea optimă de curent, s-au luat ca exemple numerice ilustrative: rafinarea cuprului și electroliza clorurii de sodiu în celulă cu mercur. Într-un alt exemplu este optimizată agitarea pentru un model în care electrodul este dispus în sensul curentului. Și în acest caz, după indicarea unor relații generale, s-a discutat ca exemplu numeric cazul electrolizei unei soluții diluate, la care concentrația trebuie puternic micșorată (purificarea unor ape reziduale).
În final se discută pe scurt optimizarea altor factori decît densitatea de curent și agitarea.

Ibd, N. și Adam, E. Chem. Ing. Technik, **37**, nr. 6, iun. 1965, p. 573–581.

Dimerizarea organică electrochimică a esterului monometilic al acidului adipic și a nitrilului acrilic. După o privire de ansamblu asupra diferitelor reacții electrochimice de dimerizare anodică și catodică realizată prin formarea unei legături simple C–C între monomeri, se prezintă dimerizarea anodică a esterului monometilic al acidului adipic și hidrodimerizarea catodică a nitrilului acrilic, cînd rezultă esterul dimetilic al acidului sebacic și dinitrilul acidului adipic, baze ale unor produse de policondensare, ca de exemplu poliamide și poliesteri. Sînt discutate condițiile de reacție, randamentul în dimeri funcție de densitatea de curent, *p*H-ul, compoziția electrolitului și concentrația în monomer, curbele staționare ale tensiunii de curent, precum și cele de potențial funcție de timp. De asemenea sînt discutate mecanismele celor două reacții organice de dimerizare electrochimică.

Beck, F. Chem. Ing. Technik, **37**, nr. 6, 1965, p. 607–615.

Obținerea electrodului negativ din pulberi de fier pentru surse chimice de curent. Utilizarea pulberii de fier ca electrod negativ în industria acumulatoarelor și a aparaturii electronice prezintă o deosebită importanță, permițînd economisirea unor cantități apreciabile de metale neferoase. S-au studiat proprietățile electrochimice ale pulberilor de fier cu diferite grade de oxidare. S-a constatat că electrozii din pulberi, care conțin minimum 98% fier metalic liber, montați în elemente cu electrolit alcalin, pot furniza, la o densitate de curent de 2–5 mA/cm², o capacitate de 0,22–0,25 g fier. Aceste elemente se pot utiliza cu succes ca surse de curent pentru receptoare cu tranzistoare, prezentînd certe avantaje față de elementele uscate cu mangan și zinc.

Andriușcenko, F. K. și Bairacinîi, N. Izv. Vîșih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol. **8**, nr. 2, mai 1965, p. 279–284.

Neomogenitatea morfologică a policlorurii de vinil obținute prin polimerizare în suspensie. Studiindu-se structura particulelor de PVC obținute în suspensie și omogenității ei morfologice, s-a constatat că particularitățile morfologice ale particulelor de PVC se caracterizează prin densitatea lor, care variază între 1,20 și 1,43, în funcție de dimensiunile porilor. Particulele de PVC obținute în condiții diferite de polimerizare posedă o structură internă diferită, iar pulberile prezintă o neomogenitate morfologică diferită.
Caracteristicile morfologice ale PVC, obținute prin polimerizare în suspensie, reflectă anumite proprietăți tehnologice ale PVC, în speță capacitatea ei de prelucrare.

Balakirskaia, V. L și Ștarkman, B. P. Kolloidn. J., **27**, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 307–310.

Proprietăți semiconductoare ale unor baze Schiff polimere. Pornind de la faptul că majoritatea polimerilor organici cu proprietăți semiconductoare, obținuți pînă în prezent, conțin un număr mare de duble legături conjugate, aceste proprietăți fiind explicate printr-o delocalizare puternică a electronilor, s-au sintetizat o serie de baze Schiff polimere, prin condensarea unor di-, tri- și tetraamine ale benzenului, fluorului și antrachinonei cu glioxal sau aldehida tereftalică, obținîndu-se astfel polimeri cu duble legături conjugate și cu conținut de azot în unitățile lor structurale.
Acești polimeri sînt substanțe insolubile, nefuzibile, colorate de la brun-deschis pînă la negru. Conductibilitatea lor electrică la temperatura camerei este cuprinsă între $4 \cdot 10^{-8}$ și $4\,10^{-6}$ $\Omega \cdot cm^{-1}$.

Danhäuser, J. și Manecke, G. Makromol. Chem., **84**, mai 1965, p. 238–249.

Polimerizarea catalitică a metacrilatului de *terț*.-butil și studiul structurii polimerilor obținuți. Studiind polimerizarea metacrilatului de *terț*.-butil sub influența diferitelor sisteme catalitice s-a constatat că structura polimerilor obținuți variază în funcție de acestea. Astfel, la –50°C în mediu de toluen, s-a obținut în prezența butillitiului un polimer cu structură izotactică, identică cu structura polimetacrilatului de metil și polimetacrilatului de *n*-butil, obținuți în aceleași condiții. În schimb, în prezența sodiului în mediu de tetrahidrofuran sau a litiului în mediu de amoniac lichid, se obține un polimer cu structură sindiotactică.
Pe baza studiului efectuat s-a ajuns la concluzia că radicalul alchilic al monomerului nu influențează structura polimerilor obținuți, structura izotactică a acestora fiind un rezultat al prezenței grupei α-metil în metacrilatul respectiv. Această influență se manifestă însă numai în cazul folosirii unor dizolvanți cu mare putere de solvatare.

Azimov, Z. A., Mițenghendler, S. P. și Korotkov, A. A. Visokomolekul. Soedin., 7, nr. 5, mai 1965, p. 843–846.

Controlul creșterii de alge în sisteme de răcire cu noi microcide

Distler, H. și Pommer, E. H. Erdöl Kohle, **18**, nr. 5, mai 1965, p. 381–386.

Procedeu electrolitic de reducere a niobiului (V) la niobiu (IV) într-o singură treaptă

Lardon, M. și Günthard, Hs. H. Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 3, apr. 1965, p. 565–566.

Depunerea electrolitică a cadmiului din soluțiile de sulfați cu adaosuri de substanțe superficial active

Efimov, I. A. și Balașova, N. N. Elektrohimiia, **1**, nr. 5, mai 1965, p. 606–608.

Pierderea de mercur din acoperiri fungicide

Taylor, C. C. J. Appl. Chem. **15**, nr. 5, mai 1965, p. 232–236.

O nouă rășină rezistentă din punct de vedere chimic

May, C. A. și Newey, H. A. Chem. Eng. Progr., **61**, nr. 4, apr. 1965, p. 70–73.

Informații economice

Industria japoneză de îngrășăminte va livra Indoneziei în decurs de un an 230 000 t sulfat de amoniu și uree. Pentru acoperirea necesarului de îngrășăminte mereu în creștere al Indoneziei, guvernul indonezian a contractat cu un grup de firme italiene achiziționarea unei uzine cu o capacitate de producție de 150 000 t/an sulfat de amoniu și 45 000 t/an uree, împreună cu instalațiile corespunzătoare de obținere a amoniacului. Valoarea furniturii este estimată la 140 mil. dolari.

★

Investițiile din industria chimică poloneză vor atinge în acest an 10,9 miliarde zloți, iar în următorii cinci ani în această ramură se vor investi 73 miliarde zloți. Cea mai importantă instalație care va fi pusă în funcțiune în acest an o constituie complexul petrochimic de la Ploch, care cuprinde și o instalație de desulfurare a gazelor. La Tarnow, în acest an vor fi puse în funcțiune 11 instalații de fabricație, printre care figurează și o instalație pentru fabricarea gazului de sinteză, care va alimenta două linii de amoniac, cu o capacitate de producție anuală de 125 000 t, precum și o instalație de nitril acrilic. De asemenea, printre aceste instalații figurează și o instalație de acid azotic, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, precum și o instalație de azotat de amoniu, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. Tot la Tarnow, anul acesta va fi pusă în funcțiune prima parte a unei instalații de policlorură de vinil, a cărei capacitate finală de producție va atinge 40 000 t/an.

La sfîrșitul acestui an la Pulawy va intra în producție o instalație pentru fabricarea amoniacului și una pentru fabricarea ureei.

La Blachownia se află în curs de construcție o instalație de piroliză și o instalație pentru fabricarea polietilenei de densitate mare.

★

În U.R.S.S. se construiește o instalație pentru fabricarea acizilor grași, cu o capacitate de producție de 15 t/zi. Utilajele vor fi livrate de o firmă vest-germană și sînt în valoare de 2,5 mil. dolari.

De asemenea, Uniunea Sovietică a contractat în R.F.G. o serie de utilaje pentru producerea acetilenei, în valoare de 3,2 mil. dolari. Livrarea acestora se va face pînă la sfîrșitul semestrului I al anului 1966.

★

În India se va construi prima uzină de sodă amoniacală cu o capacitate de producție de 66 000 t/an carbonat de sodiu și o cantitate echivalentă de clorură de amoniu. Clorura de amoniu nu va fi descompusă în continuare pentru regenerarea amoniacului, ci va fi valorificată ca atare sub formă de îngrășămînt pentru culturile de orez.

★

Conform comunicatului Direcției centrale de statistică a Uniunii Sovietice, în primul semestru al anului 1965 producția industrială a crescut în U.R.S.S. cu 9,4%, în comparație cu primul semestru al anului 1964. În această perioadă, dintre toate ramurile industriale, industria chimică a cunoscut indicele cel mai mare de creștere, și anume 14%, urmată de energia electrică și termică cu 11%. Metalurgia feroasă și neferoasă a cunoscut un indice de creștere de 8%, iar industria lemnului și hîrtiei un indice de creștere de 5%, în comparație cu primul semestru al anului 1964.

În primul semestru al anului 1965 producția de țiței a Uniunii Sovietice a atins 118 mil. t, ceea ce reprezintă o creștere de 8% față de primul semestru al anului 1964, iar cea de gaze naturale a atins 62,6 miliarde m³, reprezentînd o creștere de 17%. Producția de îngrășăminte chimice calculată în substanțe nutritive 100% în primul semestru al anului 1965 a atins 3 507 000 t, marcînd o creștere de 29%, iar producția de pesticide calculată în substanță activă a atins 50 500 t, marcînd o creștere de 28% în comparație cu semestrul I al anului 1964.

În primul semestru al anului 1965 în Uniunea Sovietică s-au produs 4 203 000 t acid sulfuric, cu 12% mai mult decît în semestrul I al anului 1964, 642 000 t sodă caustică, cu 15% mai mult decît în semestrul I al anului 1964, și 1 443 000 t sodă calcinată, adică cu 8% mai mult decît în semestrul I al anului 1964.

În semestrul I 1965 producția de rășini sintetice și materiale plastice a atins 402 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de 16% față de semestrul I al anului 1964, iar cea de fibre chimice a atins 197 000 t, marcînd o creștere de 14% față de semestrul I al anului 1964. Producția de anvelope auto a atins în semestrul I 1965 12,9 mil. buc., marcînd o creștere de 8% față de semestrul I al anului 1964. Producția de utilaj pentru industria chimică a atins în semestrul I 1965 191 mil. ruble, ceea ce reprezintă o creștere de 17% în comparație cu primul semestru al anului 1964.

Productivitatea muncii pe ansamblul industriei a crescut în semestrul I al anului 1965 cu 5,4% în comparație cu aceeași perioadă din anul 1964. În primul semestru al anului 1965 întreprinderile, organizațiile de cercetare și de proiectare au depus mari eforturi pentru introducerea și dezvoltarea tehnicii noi în toate ramurile economiei. În această perioadă au fost create și introduse în fabricație o serie de noi tipuri de mașini, utilaje, materiale și aparate de un înalt nivel tehnic.

În primul semestru al anului 1965 s-au pus în funcțiune noi capacități de producție pentru fabricarea de îngrășăminte chimice, amoniac, acid sulfuric, anvelope auto, celuloză și hîrtie. Investițiile au crescut cu 10% în raport cu semestrul I 1964 pe ansamblul industriei. În această perioadă în industria petrolului și a gazelor investițiile au crescut cu 19%, în industria metalurgică cu 11%, în cea a materialelor de construcții cu 5%, în industria construcțiilor cu 28%, în industria ușoară și alimentară cu 16%.

★

În U.R.S.S. a fost pusă în funcțiune la Sterlitamak o instalație pentru purificarea sării prin evaporare care funcționează prin procedeul Kestner. Capacitatea de producție a instalației este de 500 t/zi clorură de sodiu de 99,9%. Producția este destinată unei instalații de electroliză cu catod de mercur construită recent în aceeași localitate.

★

Rezervele de gaze naturale ale Uniunii Sovietice reprezintă în prezent circa o treime din rezervele mondiale de gaze naturale și sînt de două ori mai mari decît cele ale Statelor Unite. În ultimii ani geologii sovietici au descoperit 250 noi zăcăminte de gaze naturale. Zăcămîntul de la Selebinka din Ucraina are rezerve estimate la 415 000 miliarde m³. Din acest zăcămînt se vor extrage pînă în anul 1971 cîte 25 miliarde m³ anual, fără compresiune. Conductele de gaze de pe teritoriul U.R.S.S. au o lungime totală de 37 000 km. Producția de gaze naturale a Uniunii Sovietice a crescut de la 13,7 miliarde m³ în anul 1956 la 110 miliarde m³ în anul 1964. Numai într-un singur an, din 1963 în 1964, producția de gaze naturale a crescut cu 19 miliarde m³, ceea ce este echivalent cu o cantitate de 30 mil. t cărbuni. La nivelul anului 1970 se estimează că producția de gaze naturale va atinge 300 miliarde m³.

Pentru acoperirea consumului în continuă creștere s-a construit o conductă de 2 000 km între Bukhara și Ural, care a transportat anul trecut 6 miliarde m³.

În acest an se prevede că această conductă va transporta 11 miliarde m^3. Pînă în anul 1970 se preconizează dublarea acestei conducte, cu valorificarea zăcămintelor din Kara-Kum. În acest scop se va construi o conductă de 3 000 km prevăzută cu staţii de pompat.

★

Producţia mondială de îngrăşăminte azotoase a atins în anul 30.06.1964—30.06.1965 un nivel de peste 20 mil. t azot, ceea ce reprezintă o creştere de peste 12% în comparaţie cu anul 1963/1964. Conform previziunilor efectuate de experţi, la nivelul anului 1970 producţia mondială de îngrăşăminte azotoase va depăşi 30 mil. t azot.

În anul 1964/1965 s-au construit pe plan mondial capacităţi de producţie de îngrăşăminte azotoase echivalente cu 3,5 mil. t azot, iar în anul 1965/1966 urmează să se construiască noi capacităţi de producţie pentru fabricarea îngrăşămintelor azotoase, echivalente cu 4,7 mil. t azot.

La nivelul anului 1967/1968 experţii apreciază că pe plan mondial capacitatea de producţie de îngrăşăminte azotoase instalată va atinge 34 mil. t azot. Ca urmare a acestui efort şi a faptului că aplicarea acestor îngrăşăminte nu poate fi extinsă în toate regiunile globului în ritmul în care ea se realizează în ţările industrializate, se apreciază că la nivelul anului 1967/1968 capacitatea mondială de producţie nu va fi utilizată decît în proporţie de 94%.

Cele mai mari capacităţi noi de producţie se construiesc în această perioadă în Europa. Astfel, la Billingham, în Anglia, pe baza unor proiecte şi licenţe din S.U.A., concernul I.C.I. construieşte trei instalaţii de amoniac, fiecare avînd o capacitate de producţie de 300 000 t/an.

Cîte o instalaţie de capacitate similară se construieşte şi de către firmele vest-germane BASF şi Erdölchemie. În Franţa şi în Norvegia se construieşte cîte o instalaţie cu o capacitate de producţie de 330 000 t/an. Aceste instalaţii vor permite fabricarea amoniacului la un preţ de cost redus în comparaţie cu vechile instalaţii de capacităţi mici. Paralel cu aceste linii tehnologice mari, în ultimul timp, în Japonia, Belgia, Olanda şi R. F. Germană s-au mai construit şi instalaţii de capacităţi medii, de ordinul a 150 000—200 000 t/an amoniac.

★

În R. S. Cehoslovacă, la Sala, se construieşte o uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 300 t/zi, folosind procedeul I.C.I., precum şi o instalaţie de uree cu o capacitate de producţie similară, folosind procedeul Toyo.

★

Uzina de îngrăşăminte azotoase de la Schwedt-am-Oder din R. D. Germană se extinde. Printre noile secţii în curs de construcţie se află şi o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an (100% HNO_3) care este livrată de o firmă franceză.

★

La Szeged în R. P. Ungară a început construcţia unui combinat de îngrăşăminte azotoase care va produce într-o primă etapă 350 000 t/an îngrăşăminte. Se preconizează ca în anii ce urmează capacitatea de producţie a acestui combinat să fie extinsă la 1 mil. t.

★

Uzina de îngrăşăminte chimice de la Lukavac din R.S.F. Iugoslavia este în curs de dezvoltare. Într-o primă etapă, în afara instalaţiilor existente, şi anume o secţie de amoniac de 100 t/zi, o secţie de acid azotic de 350 t/zi şi o secţie de azotat de amoniu de 378 t/zi, se construieşte o nouă secţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 250 t/zi şi o secţie de uree granulată cu o capacitate de producţie de 180 t/zi. Efortul de investiţii pentru aceste două noi secţii este estimat la 15,2 mil. dolari.

La Cutina, la 70 km sud-est de Zagreb, un consorţiu de firme franceze, belgiene şi italiene va construi un combinat de îngrăşăminte azotoase folosind ca materie primă gazele naturale. Combinatul, care va dispune de o capacitate de producţie de 100 000 t/an uree, 450 000 t/an îngrăşăminte complexe şi 250 000 t/an azotat de amoniu, este estimat la 40 000 000 dolari. Instalaţia de amoniac va fi livrată de firma franceză ENSA.

★

Investiţiile industriale din Japonia din anul fiscal 1965 (31.03. 1965—31.03. 1966) sînt estimate la 4,6 miliarde dolari, ceea ce reprezintă o creştere de 5% faţă de anul fiscal anterior. Din volumul total de investiţii, industria petrochimică deţine 348 mil. dolari, respectiv 7,5% faţă de numai 6,1% cît era în anul fiscal anterior. Industria energiei electrice face în acest an fiscal efortul cel mai mare de investiţii în raport cu celelalte ramuri industriale, şi anume 994 mil. dolari, respectiv 21,5% din totalul investiţiilor. În industria sulfatului de amoniu se fac investiţii în valoare de 65,8 mil. dolari, cu 18% mai mult decît în anul fiscal anterior.

★

În R.S.F. Iugoslavia, la Zemun, s-a pus în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea cloramfenicolului. În curs de construcţie se află o secţie pentru fabricarea streptomicinei, precum şi instalaţii pentru fabricarea acidului *p*-aminosalicilic şi a hidrazidei acidului izonicotinic cu o capacitate de producţie totală de 250 t/an.

★

La Sao Paulo se construieşte prima uzină de acid fosforic din Brazilia. Capacitatea uzinei este de 50 t P_2O_5/zi. Acidul fosforic fabricat de această uzină va servi la fabricarea de îngrăşăminte, detergenţi etc.

Noua uzină, care va intra în funcţiune în anul 1966, este proiectată şi construită de Societatea petrochimică braziliană (Copebras) după un brevet al firmei israeliene « Israel Mining Industries ».

★

La Kuopio, în Finlanda, se va construi o nouă uzină de celuloză sulfat, cu o capacitate anuală de 100 000 t. Investiţia necesară este de 30 000 000 mărci finlandeze.

★

La Petfürdo, în R. P. Ungară, este în curs de construcţie o uzină de uree cu o capacitate de 300 t/zi. Tehnologia de fabricaţie a ureii în noua uzină se va face după o licenţă a firmei olandeze Stamicarbon.

★

În cadrul colaborării economice franco-iugoslave, în apropiere de Belgrad se construieşte o rafinărie de petrol.

Tot în cadrul aceleiaşi colaborări, Franţa va participa la construcţia marelui combinat de aluminiu din R. S. F. Iugoslavia. Investiţiile necesare acestui combinat se ridică la 100 000 000 dolari şi vor fi acoperite atît din fonduri interne, cît şi pe bază de credit extern.

★

Firma britanică « Humphries and Glassgow » va furniza R. S. F. Iugoslavia, pe bază de credit rambursabil în 13 ani, o uzină pentru producerea ureii şi o instalaţie de epurare a gazelor de cracare.

★

Potrivit programului prevăzut, în Anglia în anul1970 capacităţile pentru fabricarea policlorurii de vinil trebuie să crească de la nivelul anual actual, care însumează 208 700 t, la 377 800 t, adică aproape cu 81%.

★

Potrivit estimării efectuate de FAO, consumul mondial de îngrăşăminte va depăşi în anul 1970 53 mil.t, ajungînd, probabil, în 1980 la 80 mil. t. Numai ţările Extremului Orient vor consuma în anul 1970 aproape de 3,5 ori mai multe îngrăşăminte decît în perioada 1959/1960.

Consumul mondial al diverselor sorturi de îngrăşăminte în perioada 1962/1963 a însumat 32,5 mil. t, depăşind cu 8% nivelul pe perioada 1961/1962.

★

În cursul anului 1964, producţia de materiale plastice în Argentina a sporit, în comparaţie cu anul 1963, cu circa 30%, însumînd 3 400 t.

Producţia de polietilenă a ajuns în 1964 la 9 000 t şi va creşte în anul 1965 pînă la 20 000 t, iar în 1969 pînă la 32 000 t.

În cursul anului trecut producţia de polistiren a însumat 7 200 t faţă de 6 000 t în 1963. Se aşteaptă că în anul curent producţia de polistiren va ajunge la 9 200 t, iar în 1969 — la 16 000 t. Se prevede o sporire a producţiei de materiale plastice în Argentina în urma intrării în funcţiune a unui nou complex petrochimic, care produce anual 15 000 t stiren şi 32 000 t butadien.

Cărți noi

* * * **Probleme actuale de chimie**, București, Editura didactică și pedagogică, 1964, 238 p., 37 fig., 41 tabele, format 205 × 145 mm

Progresele realizate într-un timp uimitor de scurt în diverse ramuri ale chimiei determină necesitatea completării periodice a cunoștințelor dobîndite în cursul studiilor universitare, precum și urmărirea permanentă a literaturii de specialitate.

Pentru a veni în ajutorul celor ce doresc să-și completeze cunoștințele teoretice s-a editat primul volum din « Probleme actuale de chimie ».

Fără a ști ce va cuprinde volumul următor, putem trage concluzia că acest început este bun și promițător, iar editarea unor lucrări la nivel postuniversitar trebuie salutată și mult dezvoltată, deoarece contribuie la ridicarea nivelului de pregătire a cadrelor noastre tehnice și didactice.

În acest prim volum au fost cuprinse numai unele dintre problemele de mare importanță actuală. Fiecărui domeniu îi este consacrat un articol amplu, scris de alt specialist din cadrele didactice universitare.

Legătura covalentă în moleculele biatomice este studiată amănunțit de V. Sahini, prezentîndu-se elementele legăturii covalente și cîteva dintre diferitele sale aplicații în chimie, în problemele de calcul al unor mărimi moleculare și de corelație între structură si proprietăți.

În studiul făcut de M. Brezeanu asupra combinațiilor complexe se expun principalele probleme din acest domeniu, explicîndu-se particularitățile acestor combinații, mecanismul lor de formare, principalele reguli stabilite în compoziția, structura și reacțiile lor.

Remarcabilele proprietăți de dizolvant ale amoniacului lichid sînt studiate amănunțit de către C. Gheorghiu, arătîndu-se reacțiile de amonoliză și amonizare, reacțiile de schimb, cît și proprietățile fizice și chimice ale soluțiilor de metale în amoniac lichid.

Obținute pe cale artificială abia în ultimele două decenii, elementele transuranice se deosebesc esențial de majoritatea celorlalte elemente în ceea ce privește greutatea atomică. Modul de obținere și proprietățile lor în comparație cu cele ale lantanidelor sînt expuse de F. Popea.

Sub titlul « Concepții moderne în cataliza eterogenă», Al. Popescu prezintă un vast material, în care sînt studiate teoria multipleților și factorul geometric, teoriile electronice ale catalizei eterogene — catalizatori semiconductori — arătîndu-se stadiul actual al cunoștințelor în acest domeniu.

Tot în primul volum sînt prezentate « Noutăți în chimia coloranților de sinteză » de N. Bărbulescu și « Relațiile dintre structura chimică si activitatea biologică », studiate de H. D. Schell. Ar fi indicat ca în al doilea volum să fie cuprinse, printre alte subiecte interesante, aspecte ale catalizei stereospecifice, realizările schimbătorilor de ioni, combinațiile gazelor nobile, noi utilizări ale metalelor considerate rare în trecut, dezvoltări de tehnologii noi, folosirea atomilor marcați etc. Realizările pe plan mondial din ultimii ani asigură un cîmp vast de subiecte pentru această colecție de « Probleme actuale ale chimiei ».

DRIMUȘ, I., SPILIADIS, A. ȘI STOICA, R.

Procese fundamentale în industria organică de sinteză, II, București, Editura tehnică, 1964, 378 p., 77 fig., 16 tabele, format 205 × 135 mm

În al doilea volum al lucrării sînt cuprinse cinci procese fundamentale din chimia organică, și anume: oxidarea, hidrogenarea, reducerea, esterificarea și hidroliza. Aceste procese fiind de primă importanță în lucrările de laborator și în tehnica industrială sînt tratate foarte dezvoltat aspectele lor teoretice și practice. Lucrarea are și meritul de a menționa printre numeroasele indicații bibliografice lucrările efectuate la noi în țară în acest domeniu.

Pentru fiecare proces fundamental sînt în primul rînd arătați agenții respectivi și tipurile de reacții în care se folosesc acești agenți. Diversitatea mare de reacții studiate trebuie reliefată, dat fiind că pentru fiecare dintre ele se arată condițiile de desfășurare. De asemenea, sînt studiați și catalizatorii specifici proceselor.

Compoziția catalizatorilor și modul în care aceștia catalizează reacția sînt completate cu multe date asupra fabricării lor, dezactivării, precum și asupra reactivării lor. Întregul material servește pentru precizarea aspectelor teoretice și practice ale proceselor.

Termodinamica proceselor este prezentată succint, numai în cazul hidrogenării studiindu-se cîteva reacții din punct de vedere termodinamic. Cinetica reacțiilor este, în schimb, foarte amănunțit studiată la fiecare proces fundamental. După condițiile specifice fiecărui proces, studiul cinetic este axat pe: modurile de inițiere a reacției (oxidare), diversitatea catalizatorilor (hidrogenare), relații între tipul de agent și viteza de reacție (reducere) etc. În toate cazurile sînt studiați factorii care influențează viteza de reacție. Mecanismele de reacție constituie, de asemenea, unul dintre subiectele tratate în cadrul fiecărui proces și pentru fiecare tip de reacție. De remarcat că studiul mecanismelor de reacție este axat pe problemele pe care le pune tehnologia.

Ca probleme de aparatură sînt prezentate tipurile de reactoare folosite în aceste procese fundamentale, scoțîndu-se în evidență caracteristicile lor constructive. Dacă pentru oxidare și hidrogenare se acordă precădere tipurilor de reactoare, pentru celelalte trei procese se descriu schemele discontinue și continue, insistîndu-se mult asupra acestora din urmă, a căror superioritate tehnică este evidentă.

Coroziunea fiind în unele dintre procesele studiate de o importanță esențială ocupă un loc important în lucrarea de față.

Arătînd acțiunea corosivă a diverșilor reactanți și produși de reacție se precizează rezistența la coroziune a materialelor de construcție, a aparaturii, făcîndu-se și recomandări pentru micșorarea efectelor coroziunii.

Aplicațiile industriale ale proceselor fundamentale cuprinse în acest volum sînt trecute în revistă cu atenție. Descrierea instalațiilor pentru diverse fabricații este făcută succint, pe schemele date, în fiecare caz putîndu-se urmări ușor procesul tehnologic. Precizarea parametrilor tehnologici principali întregește aceste descrieri.

Cartea este interesantă și constituie un material documentar util pentru tehnologii, proiectanții și cercetătorii care lucrează în domeniul sintezei organice.

BAUMAN, H. C.

Fundamentals of Cost Engineering in the chemical industry. Principiile fundamentale de evaluare a cheltuielilor legate de construcţia si exploatarea întreprinderilor în industria chimică.
New York, Reinhold Publishing Corporation, 1964, 364 p.

Cartea tratează concis toate domeniile privind procesul de evaluare a cheltuielilor legate de construcţia şi exploatarea unei întreprinderi, controlul cheltuielilor legate de aceasta, precum şi problema rentabilităţii („Cost Engineering") din industria chimică. Aceasta reprezintă un domeniu relativ nou. El include procedeele prin care conducerea urmăreşte progresul unei investiţii în timpul realizării acestuia, sau a unei fabricaţii, pentru a asigura o funcţionare eficientă (« Cost control »). În lucrare se indică metode concise şi exacte pentru evaluarea investiţiilor mijloacelor de bază şi metode permiţînd evaluarea rapidă a variantelor de investiţii. Materialul prezentat este împărţit în 15 capitole.
Primele 11 capitole se ocupă cu problemele privind evaluarea investiţiilor; metodele de evaluare a unei investiţii din industria chimică sînt clasificate de autor în opt grupe, după precizia elementelor la baza evaluării. Sînt tratate pe larg elementele componente ale investiţiilor şi metodele de evaluare a acestora. Dată fiind ponderea importantă a utilajelor tehnologice şi auxiliare în cadrul investiţiilor întreprinderilor chimice, metodele de evaluare a acestor utilaje sînt pe larg dezbătute. Sînt date indicaţii de costuri atît pentru diverse categorii de utilaje tehnologice: vase, schimbătoare, coloane, pompe, compresoare, uscătoare, centrifuge, vase de depozitare etc., cît şi pentru instalaţii auxiliare de deservire cu utilităţi: abur, energie electrică, gaze, apă, frig, tratare de ape reziduale etc.
Capitole separate sînt consacrate evaluării cheltuielilor construcţiilor şi fundaţiilor de utilaje, montajului, conductelor şi izolării acestora, echipamentului electric, de măsură şi automatizare, cheltuielilor legate de probe mecanice, tehnologice şi pornirea instalaţiilor etc.
Capitolul 12 se ocupă cu controlul realizării cheltuielilor de investiţii. Acest capitol tratează procedeele prin care conducerea întreprinderii urmăreşte progresul unei investiţii şi controlul cheltuielilor de investiţii. Printre metodele de programare este amplu tratată metoda « pasului critic». Capitolele 13 şi 14 tratează metodele de evaluare a cheltuielilor de fabricaţie directe şi indirecte, precum şi rentabilitatea întreprinderii. Sînt analizaţi factorii care afectează rentabilitatea. În ultimul capitol se analizează problemele legate de construirea de către firme din S.U.A. a unor întreprinderi chimice în afara Statelor Unite, temă care nu a mai fost tratată pînă în prezent sub formă de carte.
Cartea este destinată, după expresia autorului, inginerilor şi altor specialişti care se ocupă cu planificarea, proiectarea şi construirea instalaţiilor din domeniul tehnologiilor chimice şi va putea contribui la evaluarea şi controlul cheltuielilor de investiţii şi de funcţionare cu o exactitate suficientă pentru a putea evalua rentabilitatea unei investiţii din domeniul industriei chimice.

GEPPERT, C.

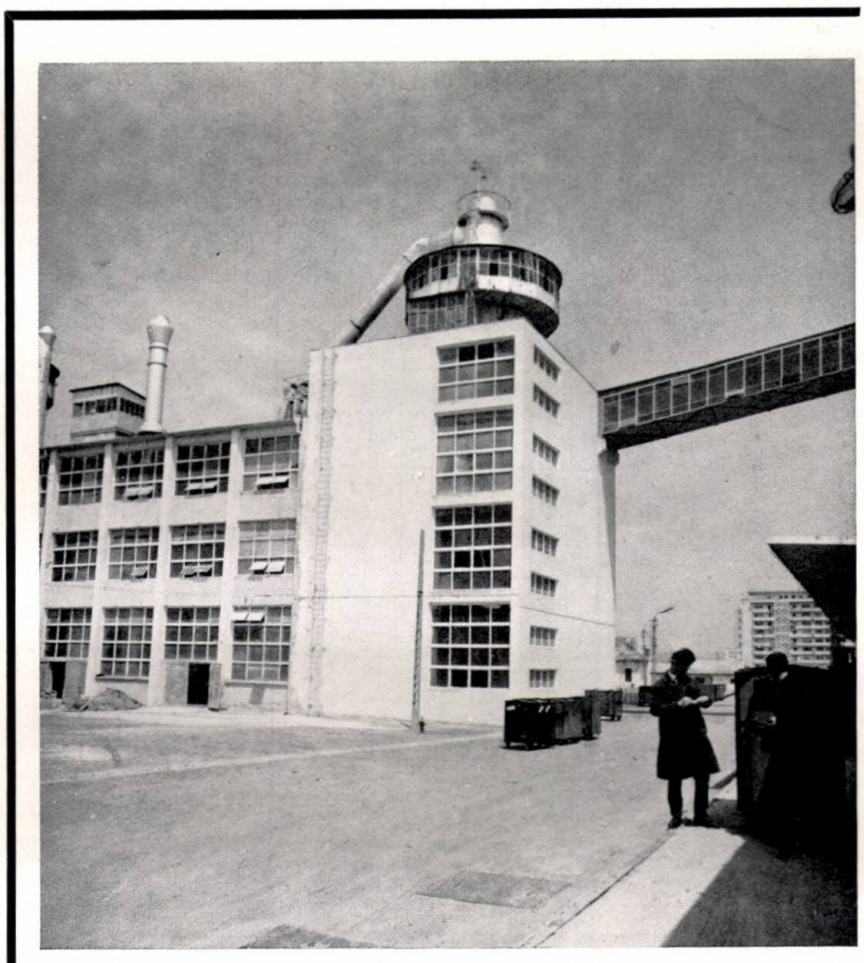
Experimentelle Methoden der Molekülspektroskopie. Metode experimentale de spectroscopie moleculară.
Berlin, Akademie-Verlag, 1964, 175 p.

Pentru cunoaşterea aparaturii folosite în metoda de spectroscopie moleculară sînt prezentate mai întîi modul de desfăşurare a operaţiilor necesare acestei analize, precum şi principiile de funcţionare a fiecărui aparat utilizat. Schemele prezentate sînt însoţite de numeroase relaţii matematice care servesc pentru cunoaşterea completă a fenomenelor şi legilor care stau la baza construcţiei aparatului. Prezentarea aparaturii este însoţită de modul ei de funcţionare, insistîndu-se asupra rolului fiecărui dispozitiv, care constituie spectrografele moderne, şi în special asupra soluţiilor optime pentru diverse cazuri ivite în preactică.
La sfîrşitul cărţii este introdus un dicţionar de termeni specifici folosiţi în literatura de specialitate în limba engleză, rusă şi germană.

FAULKNER HUDSON, T. G.

Vanadium — Toxicology and biological significance, Vanadiul — toxicologia şi importanţa biologică.
Elsevier Publishing Comp., Amsterdam — London — New York, 1964, 140 p.

Influenţa vanadiului asupra unor metabolisme din organismul uman a impus urmărirea surselor de intoxicaţie şi stabilirea concentraţiilor maxime de noxe admise în acest caz. Studiul amănunţit al diverselor condiţii industriale în care pot avea loc intoxicaţii cu vanadiu, începînd de la prelucrarea minereurilor vanadifere pînă la fabricarea şi manipularea pentaoxidului şi a vanadaţilor, respectiv a catalizatorilor de vanadiu, cuprinde şi modul de pătrundere a noxelor în organism, descriindu-se numeroase cazuri ivite în practică. Sînt arătate metodele de prevenire a intoxicaţiilor şi modul de înlăturare a efectelor acestora.



Un aspect de la Uzina de detergenţi „DERO" — Ploieşti.

MAGYAR ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Cărți noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al industriei chimice și petrolifere

Elison, S. V. și Petrov, K. I. **Analiticeskaia himiia tirkonia i gafnia.** Chimia analitică a zirconiului și hafniului, Moskva, Izdatelstvo « Nauka », 1965, 239 p.

Saevici, A. B. și Subina, S. B. **Promîșlennîe metodî spektral-novo analiza.** Metode de analiză spectrală folosite în industrie, Moskva, Izdatelstvo « Metallurghiia », 1965, 223 p.

Stolearova, E. L. **Prikladnaia spektrometriia ioniziruiuscih izlucenii.** Spectrometria aplicată cu radiații ionizante, Moskva, Atomizdat, 1964, 422 p.

Karrer, P. **Lehrbuch der organischen Chemie,** Manual de chimie organică. Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1963, 1 057 p.

Geppert, G. **Experimentalle Methoden der Molekulspektroskopie.** Metode experimentale ale spectroscopiei moleculare, Berlin, Akademie-Verlag, 173 p.

Poletajew, I. A. **Kybernetik. Kurze Einführung in eine neue Wissenschaft.** Cibernetica. Scurtă introducere într-o știință nouă, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1964, 383 p.

Richter, L. **Grundlagen der Papierverarbeitung.** Principii de prelucrare a hîrtiei, Leipzig, VEB Verlag für Buch und Bibliothekswesen, 1963, Bd. I/2, 122 p.

Reynolds, W. W. **Physical Chemistry of Petroleum Solvents.** Chimia fizică a solvenților petrolieri. New York, Reinhold Publ., 1963, 300 p.

Ed. Nicolau, T. Papadache, A. Pîrvu, R. Stere: **Automatizări industriale.** Centrul de documentare al industriei chimice și petrolifere. Sectorul publicațiilor tehnice, București, 1965, 664 p.

Inițiativa de a elabora o asemenea lucrare de către un grup de specialiști recunoscuți este meritorie, iar cartea — de o mare importanță pentru specializarea cadrelor cu pregătire superioară, care își duc munca în uzinele și institutele M.I.C.

Autorii, cadre didactice din învățămîntul superior, au pornit de la premisa că cei cărora li se adresează cartea au un bagaj fundamental de cunoștințe din cursul facultății. De aceea s-a urmărit completarea acestuia și uneori reîmprospătarea lui pentru ca însușirea tuturor noțiunilor să fie ușurată. Dezvoltarea aspectelor teoretice este cu totul justificată în condițiile actuale ale automatizării instalațiilor. Complexitatea parametrilor care trebuie controlați și reglați în instalații moderne și numărul acestora ridică probleme din ce în ce mai dificile. Chiar și principiile de funcționare mult diferite ale aparaturii de automatizare impun o dezvoltare a teoriei sistemelor automate, care are de soluționat probleme din ce în ce mai complicate. Mai mult, introducerea, conceperea și realizarea aparaturii de automatizare se pot face numai pe criterii științifice, ceea ce impune o aprofundare a teoriei.

Trebuie arătat că « Introducerea în matematică » s-a limitat strict la cunoștințele necesare însușirii materialului de bază, cuprins în capitolele de « Electrotehnică » și de «Electronică ». Studiul matematic al legilor electrotehnicii și al principiilor de funcționare a circuitelor electronice este obligatoriu pentru o introducere în «Teoria sistemelor de reglare automată ». De altfel, autorii au selecționat în capitolele menționate numai materialul legat de sistemele de reglare. Pentru teoria sistemelor de reglare automate, care este foarte dezvoltată, toate relațiile matematice sînt date pentru cazuri practice de reglare, iar ecuațiile proceselor tehnologice sau analiza sistemelor automate au un caracter net aplicativ. În același mod este studiată stabilitatea sistemelor automate sau optimizarea sistemelor de reglare.

Desigur, elementelor sistemelor automate le este consacrată cea mai mare parte din lucrare, expunîndu-se la un nivel superior principiile de funcționare ale traductoarelor modulatoare, celor generatoare sau celor complexe. Prezentarea fiecărui tip de traductor este însoțită de scheme după care se pot ușor urmări principiul și modul de funcționare. Din marea diversitate de traductoare trebuie menționate următoarele: dintre tipurile pentru mărimi mecanice — cele piezoelectrice pentru măsurarea variațiilor rapide de presiune și cele capacitative de deformație pentru măsurarea eforturilor în tijele pompelor de extracție a petrolului; cele 12 tipuri de traductoare pentru măsurarea nivelului lichidelor și cele 14 tipuri pentru măsurarea presiunii; traductoarele volumetrice de debit pentru lichide și cele pentru gaze. Ca și numeroaselor traductoare pentru măsurarea temperaturii (după diferite principii), se acordă o mare atenție traductoarelor pentru măsurarea concentrațiilor și celor pentru analiza continuă a gazelor, bazate pe măsurarea conductivității termice, căldurii de reacție sau susceptibilității magnetice. Se dau numeroase exemple, printre care cele de reglaj automat al unei coloane de fracționare. Analizoarele pentru cromatografia continuă a gazelor completează lista traductoarelor folosite în reglarea automată în industria petrolieră și petrochimică.

În același mod sînt expuse elementele de indicare, de înregistrare și convertizoarele.

Sînt bine studiate totodată și elementele dispozitivelor de automatizare, fiind descrise numeroase tipuri de regulatoare pneumatice, hidraulice sau electronice, folosite în industria petrochimică și prelucrătoare de țiței.

În condițiile actuale de dezvoltare rapidă a tehnicii din țara noastră, asemenea lucrări pentru reîmprospătarea și completarea cunoștințelor inginerilor noștri vor trebui editate într-un număr cît mai mare și din cele mai diferite domenii industriale.

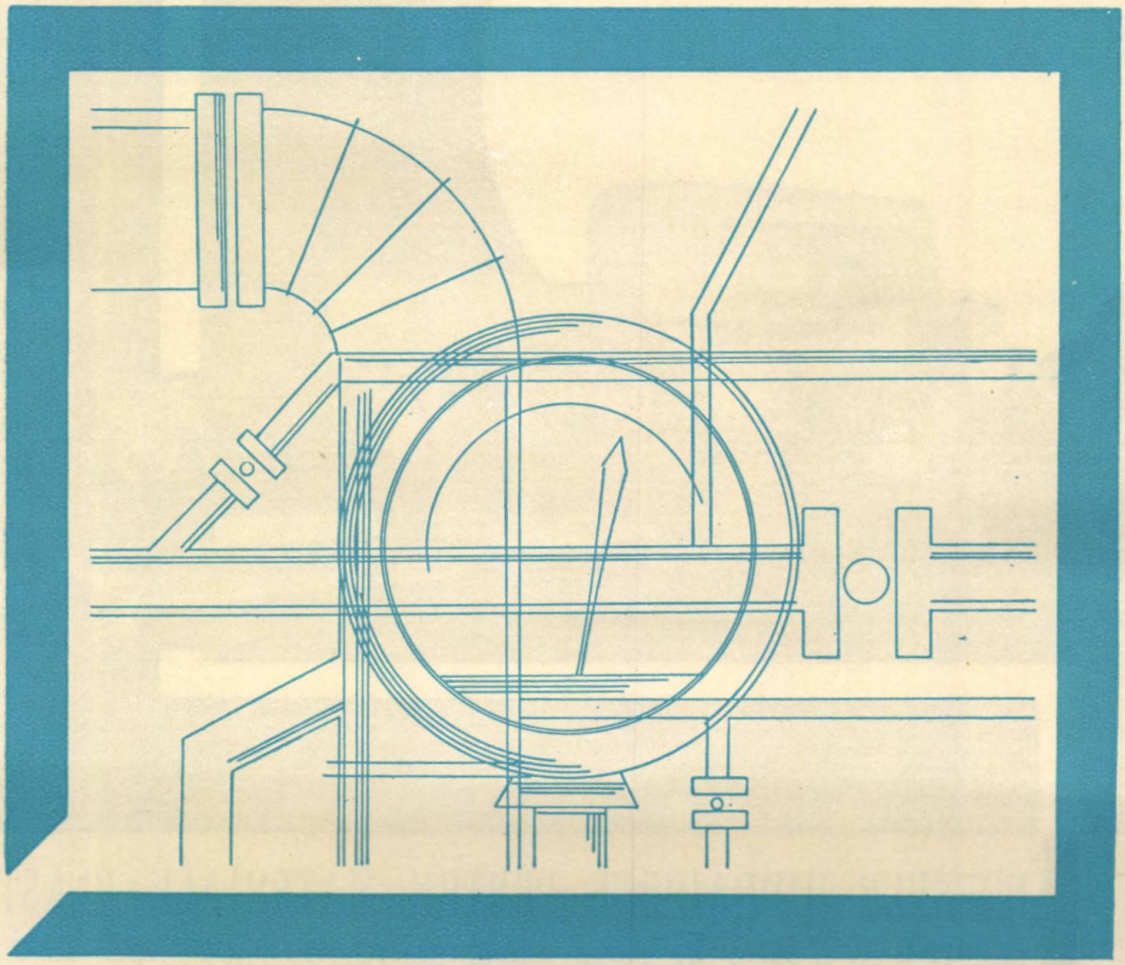
REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petrolifere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petrolifere, Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala 30 Decembrie—București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamente individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Șerban-Vodă, nr. 133—135, București.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT BUDAPEST

FIRMA ZEISS DIN JENA

ÎN SLUJBA CHIMIEI

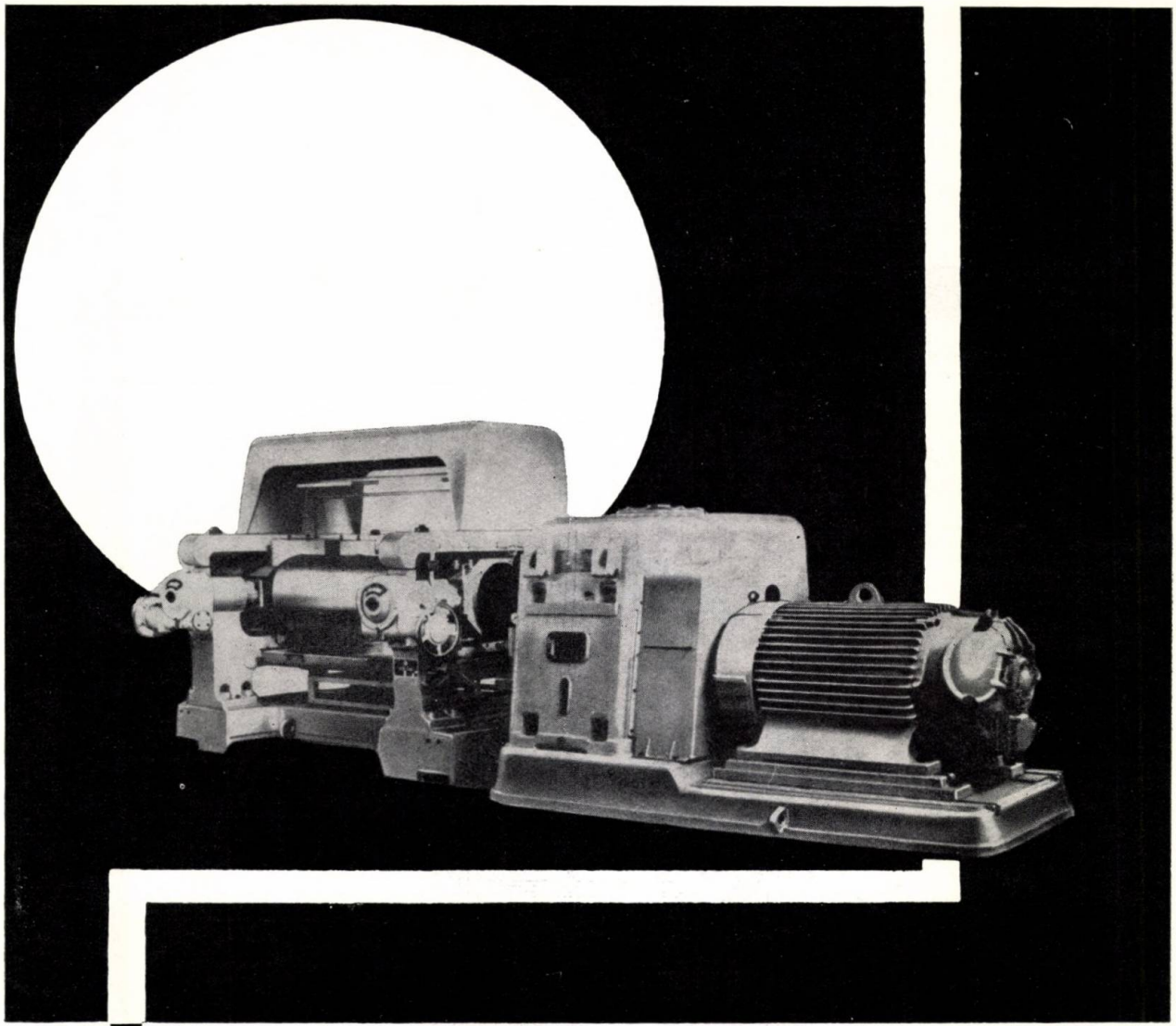


Un control permanent, efectuat în cursul procesului curent de fabricaţie, este indispensabil în industria chimică. Cu cît operaţiile de control sînt executate mai rapid şi mai temeinic, cu atît mai curînd poate fi influenţată calitatea. În timpul cel mai scurt — pe cale complet automatizată — fotometrul spectral cu radiaţii infraroşii tip UR 10 produs de firma noastră furnizează analize calitative şi cantitative, avînd un grad maxim de precizie. Între altele, acesta este utilizat în industria şi în cercetările chimiei organice, în petrochimie, în farmacologie, precum şi în cercetările din domeniul medicinei şi în criminalistică.

Aparatele marca ZEISS din JENA sînt deschizătoarele de drum ale progresului tehnico-ştiinţific. Marca mondială a acestora garantează precizia şi calitatea.

CARL ZEISS JENA

VEB Carl Zeiss JENA



PRESELE HIDRAULICE PENTRU MATERIALE PLASTICE

tip PHM cu o forţă de compresiune de 40—63—100—160—250 tone

sînt destinate formării pieselor din materiale termorigide prin compresiune cu ajutorul preselor PHM—63A sau PHM—100A şi prin compresiune-transfer, utilizînd presele PHM—40, PHM—60A sau PHM—250A. Consrtrucţia preselor bazată pe soluţii moderne permite utilizarea lor pentru formarea pieselor de ceramică, plută, azbest, cauciuc etc.

AVANTAJELE PRINCIPALE:

- reglare automată a temperaturii de încălzire a matriţelor;
- ciclu de funcţionare automat sau semiautomat;
- numărul restrîns de conexiuni de elemente mobile contribuie la funcţionarea corectă şi micşorează costul întreţinerii;
- posibilitatea de aplicare a diverselor procedee de prelucrare;
- presele ocupă puţin loc şi nu necesită un soclu special;
- manipulare simplă şi sigură.

POLIMEX

Pentru orice informaţii, adresaţi-vă la

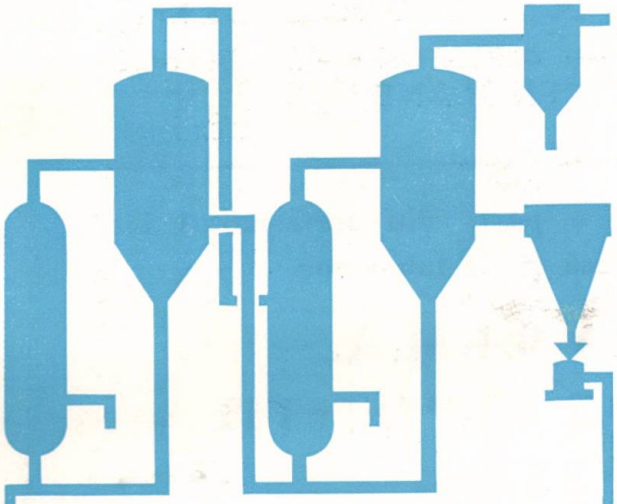
Biroul Consilierului Comercial al Poloniei,
Bucureşti, Bd. Aviatorilor 24

Exportator în exclusivitate

POLIMEX

SOCIETATE POLONEZĂ DE EXPORT
ŞI IMPORT DE MAŞINI

VARŞOVIA CZACKIEGO 7/9
Telefon: 269491, Telex: 81271, 81274
Telegrame: POLIMEX, Warszawa



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.

Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare geamă sau apă de mare.

Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi depazarea oţelului turnat.

Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M. B. H. & CO.
41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 · West-Deutschland

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135

GRIFFIN

GRIFFIN & GEORGE LTD.,

EALING ROAD — ALPERTON — MIDDLESEX
ENGLAND

PERIVALE 3344 TELEX 21126

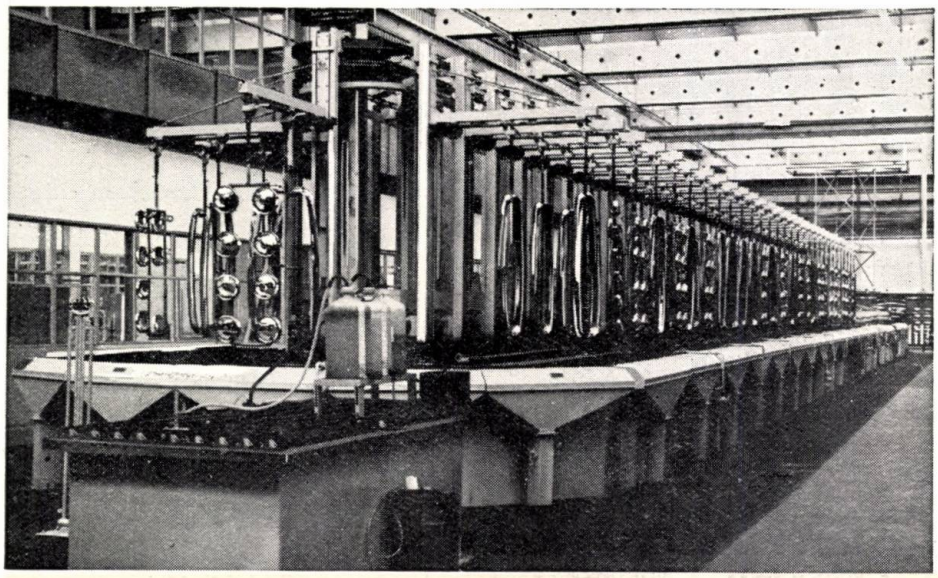
GRIFFIN & GEORGE LTD. prezintă o parte din sortimentul lor variat de aparatură ştiinţifică şi de laborator

LA EXPOZIŢIA S.I.M.A.
NOUL CENTRU DE EXPOZIŢII BUCUREŞTI

EXPOZIŢIA S-A DESCHIS LA 26 OCTOMBRIE

GRIFFIN & GEORGE expun

CENTRIFUGE, APARATURĂ OPTICĂ SPECIALIZATĂ ŞI ALTE APARATE CARE INTERESEAZĂ INSTITUTELE DE CERCETĂRI, SPITALELE, UNIVERSITĂŢILE ŞI ŞCOLILE.



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează :
Produse cu destinaţie specială

Instalaţii de mare capacitate şi unităţi de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeţei.
Instalaţii speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale şi preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică şi chimică.
Instalaţii de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densităţi de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide şi alcaline.
Băi de zincare şi cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune şi polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAŢII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

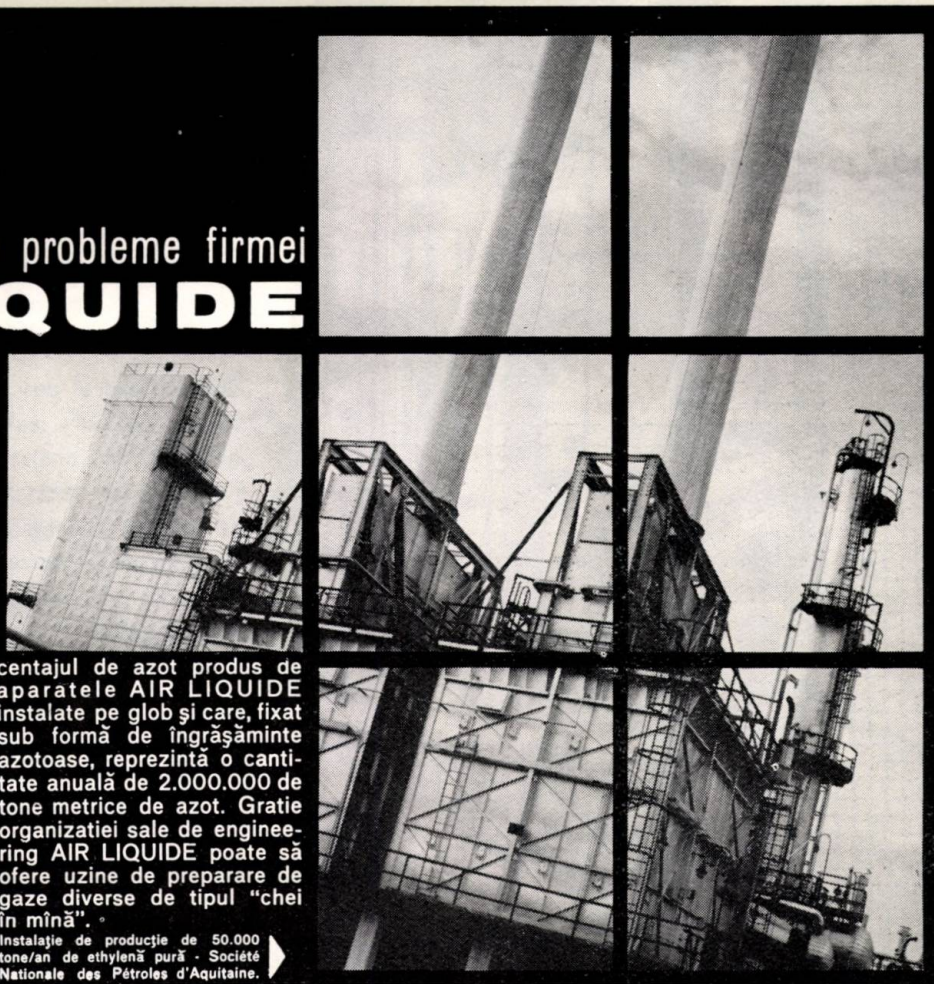
Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835
REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE



AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impuritati : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă (C_2H_2 = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din producţia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

L'AIR LIQUIDE

DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES

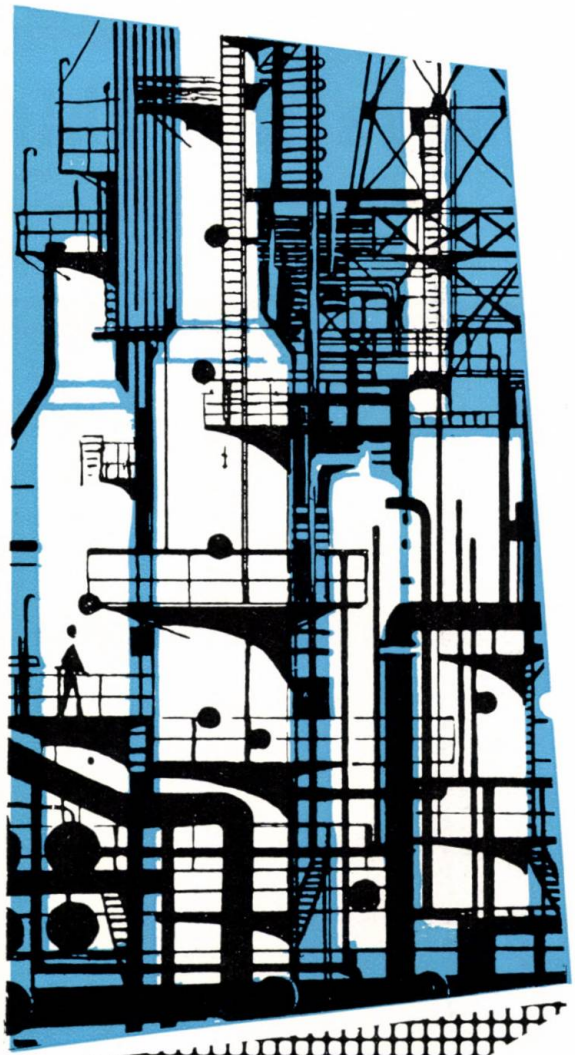
57, AV. CARNOT, CHAMPIGNY-S-MARNE (SEINE) TÉL. 472-97-40 TÉLEX. CHAMPAL CHAMP 23.884

Doresc să primesc fără angajament din partea mea :

- ■ O DOCUMENŢATIE DETAILATĂ
- ■ VIZITA DUMNEAVOASTRĂ
- ■ *Marcaţi cu o cruce căsuţa corespunzătoare*

PUB. AL DCVM. 17.65

NUMELE
SOCIETATEA
ADRESA
TELEFON



RAFFINERIES DE PÉTROLE complètes, pour différen produits — combustibles, lubrifiants ou les deux —, inst lations complètes, accroissement des capacités de raffina des raffineries existantes ou de certaines installations ai que l'équipement pour raffineries de pétrole.

Exportateur

INDUSTRIALEXPOR

2, RUE GABRIEL PÉRI

BUCAREST — ROUMANIE

Téléphone 116 Télex 214

Télégrammes «INDEXPORT — Bucarest»

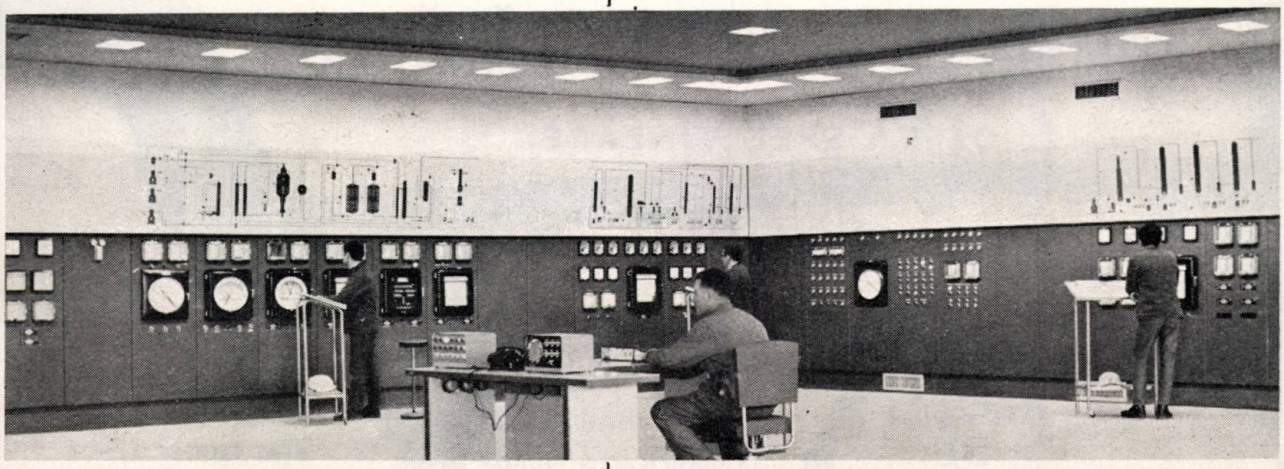
Dans le cadre des livraisons pour raffineries de pétro Industrialexport exécute avec des spécialistes hauteme qualifiés, des projets, des études et des recherches, liv l'équipement nécessaire au niveau de la technique moder et accorde son assistance technique pour la constructio le montage et la mise en service de l'équipement four assurant en même temps la formation du personn d'exploitation

BUCAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROUMANIE

FIRMA

«LA GRANDE PAROISSE»

vă pune la dispoziţie:



procedeele sale pentru

prepararea gazului de sinteză
sinteza amoniacului
fabricarea acidului azotic

experienţa sa

în realizarea şi exploatarea instalaţiilor

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE
LA GRANDE PAROISSE
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, rue Cognac-Jay – PARIS – FRANCE – Tel. 468.44.30

ABONAŢI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI MINISTERUL PETROLULUI – CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIFERE – ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petrolifere, Bucureşti, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Naţională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUŢII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariţie lunară)
PETROL ŞI GAZE	LEI 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	LEI 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (şase apariţii)

COMBINATUL CHIMIC–FĂGĂRAȘ

OFERĂ SPRE VÎNZARE:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFIT DE SODIU

N.I. 2449/1962

Deșeu rezultat de la fabricarea fenolului, utilizat la fabricarea hîrtiei și celulozei

SULFAT DE AMONIU

STAS 931/1961

Utilizat la fabricarea medicamentelor, în industria alimentară, tăbăcărie etc.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

produce:

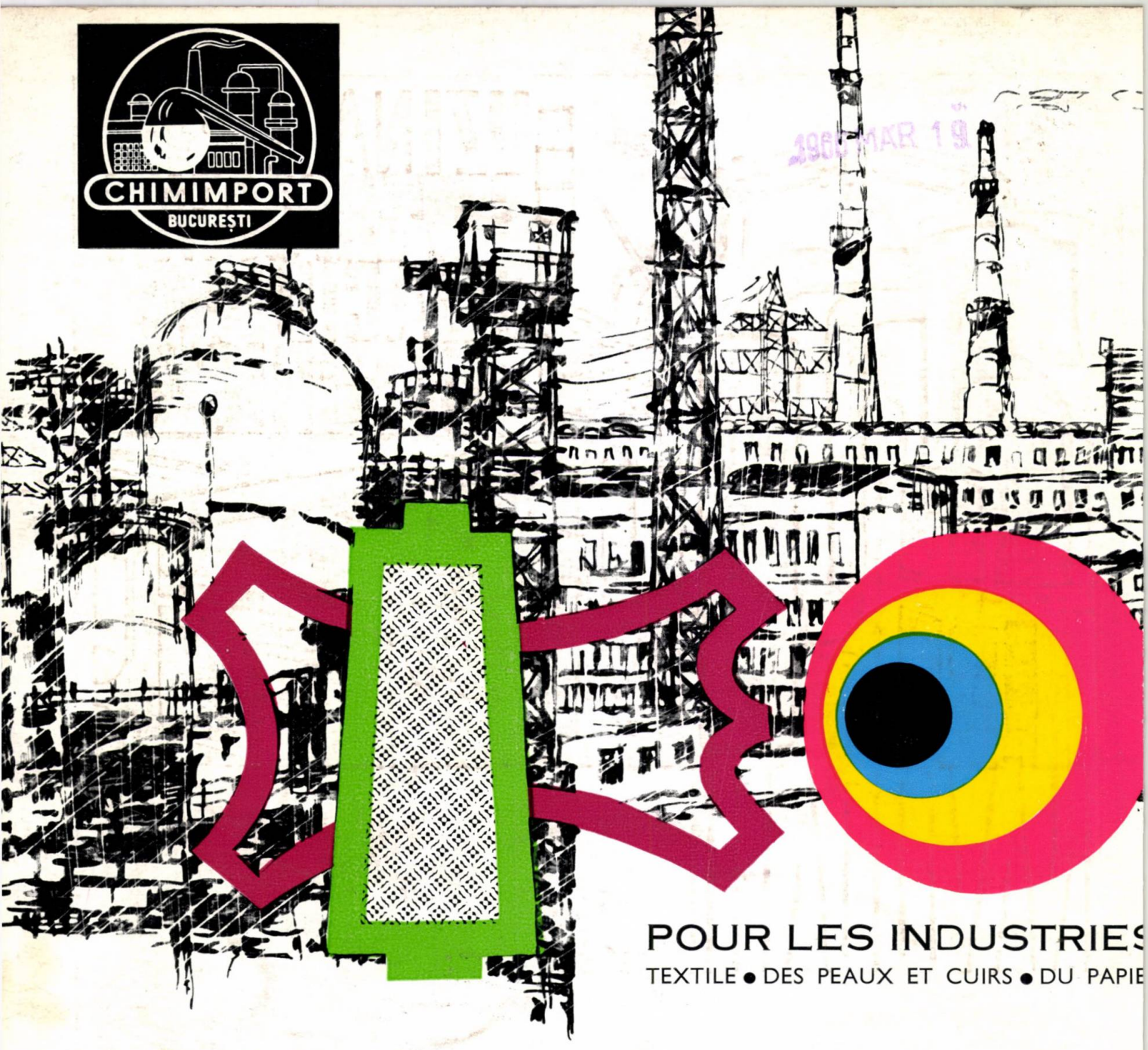
PENTRU AGRICULTURĂ:

SUPERFOSFAT PULBERE
SUPERFOSFAT GRANULAT

PENTRU INDUSTRIE:

ACID SULFURIC
ACID SULFURIC CHIMIC
FLUOSILICAT DE SODIU
FLUORURĂ DE SODIU
ACID FLUOSILICIC 20%
UTILAJ CHIMIC

1960 MAR 19



POUR LES INDUSTRIES
TEXTILE • DES PEAUX ET CUIRS • DU PAPIE

COLORANTS ORGANIQUES ROUMAINS
DE QUALITÉ SUPÉRIEURE

COLORANTS DIRECTS
COLORANTS DIRECTS DIAZOTABLES
COLORANTS DIRECTS RESISTENTS À L
LUMIÈRE
COLORANTS DE SOUFRE
AZONAPHTOLS, AZOBASES, AZOSELS
COLORANTS ACIDES
COLORANTS ACIDES CHROMATABLES
COLORANTS MI-LAINE
COLORANTS BASIQUES
COLORANTS POUR CUIRS
COLORANTS DE DISPERSION
COLORANTS POUR PAPIER
INDULINES
PIGMENTS

Exclusivités de l'exportation

CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii B.P. 525
TÉL. 16.06.36 ✧ TÉLEX: 184 et 185
TÉLÉGR. « CHIMIMPORT » — BUCAREST

E 1446

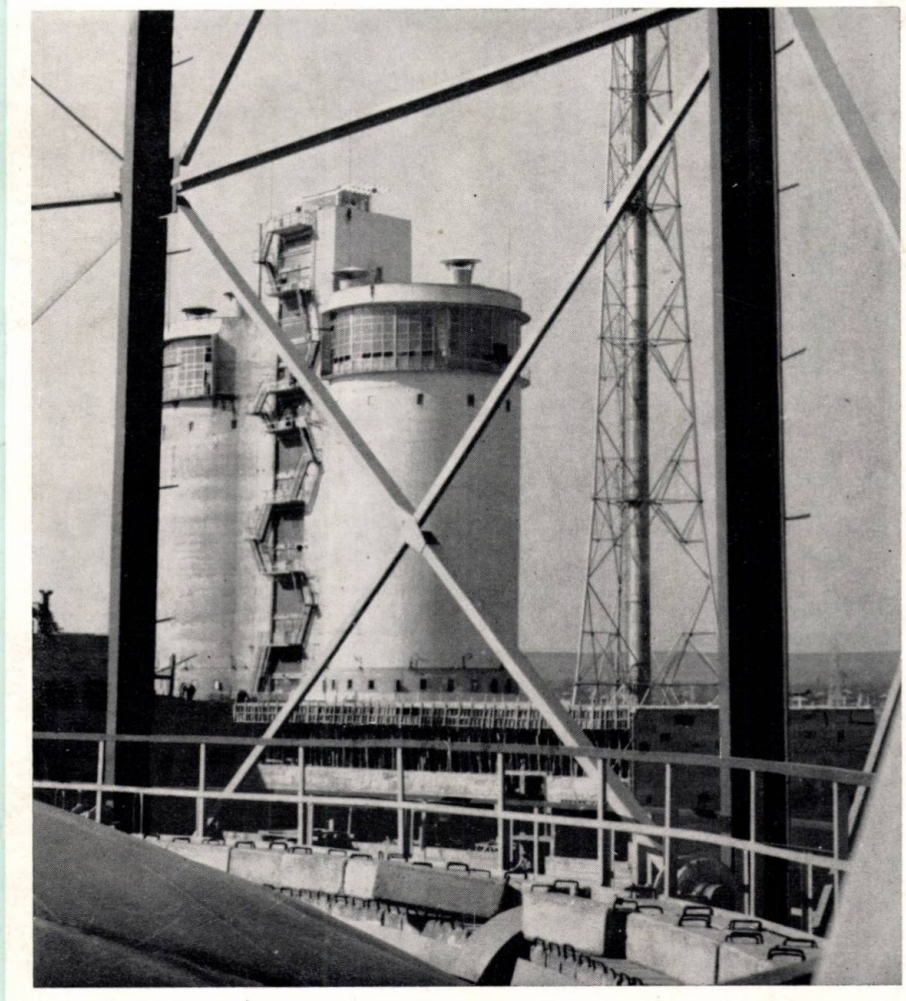
REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

R

11_12

NOIEMBRIE–
DECEMBRIE 1965
Vol. 16, p. 537 – 620
★
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

produce:

PENTRU AGRICULTURĂ:

SUPERFOSFAT PULBERE
SUPERFOSFAT GRANULAT

PENTRU INDUSTRIE:

ACID SULFURIC
ACID SULFURIC CHIMIC
FLUOSILICAT DE SODIU
FLUORURĂ DE SODIU
ACID FLUOSILICIC 20%
UTILAJ CHIMIC

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

S. ŞERBAN şi D. GOIDEA	537—542	Amonoliza oxidativă a propilenei la acrilonitril
I. VELEA, M. KLANG, T. WEXLER şi D. CORNILESCU	543—545	Contribuţii la stabilizarea polimerilor vinilici cu săpunuri metalice
E. PALTIN şi V. VÎTCĂ	546—549	Antioxidanţi din grupa fenolilor alchilaţi. Utilizarea fracţiunii C_4 (butan-butene) la alchilarea *p*-crezolului
A. NICOLESCU, M. GRUIA şi I. V. NICOLESCU	550—560	Alumina activă — suport pentru catalizatori
S. BENARI şi L. CRISTESCU	561—565	Amestecuri de îngrăşăminte şi substanţe fitofarmaceutice. Superfosfat în amestec cu Aldrin
M. ESAYAN	566—572	Dimensionarea rapidă a coloanei de rectificare cu ajutorul nomogramelor
A. S. BANCIU	573—578	Aspecte tehnico-economice în fabricarea clorurii de vinil
V. ZĂGAN	579—582	Utilizarea căldurilor deşeu pentru producerea frigului
A. CAŢI, T. BUZATU şi N. ALECU	583—586	Evoluţia producţiei chimice în ţara noastră
O. FREHDEN şi S. PETROIANU	587—590	O metodă nouă de preparare a reactivului Karl Fischer cu ajutorul sitelor moleculare
I. ZBEREA	591—592	Metode interferenţiale de studiu al microstructurii suprafeţelor în unele probleme din domeniul chimiei şi al fizicii metalelor
A. SAUCIUC	593—596	Micrometodă fotocolorimetrică simplă pentru dozarea iodului

SCURTE COMUNICĂRI

B. CALMANOVICI şi E. BĂDULĂ	597—598	Separarea $HCl-CH_3COOH$ cu ajutorul schimbătorilor de anioni
A. PAVEL	598—599	Influenţa intensităţii fluidizării asupra coeficientului de schimb de căldură între particulele solide şi agentul de fluidizare gazos
Fr. HARNAGEA şi S. BĂDILESCU	599—600	Dozarea spectrofotometrică în infraroşu a *N*,*N*-di-*n*-butil-*p*-clorbenzensulfonamidei şi a *p*-clorbenzensulfoclorurii în prezenţa bis-(*p*-clorbenzen) sulfonei
L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU şi M. MADGEARU	600—601	Dozarea metoxi-3-(dimetilamino-3-metil-2-propil)-10-phenotiazin (Nozinan) din forme farmaceutice

PROTECŢIA MUNCII

GH. CIUHANDU şi V. RUSU	601—602	Determinarea urmelor de oxid de carbon din aer

CRONICĂ
603—604

DOCUMENTARE
604—614

INFORMAŢII ECONOMICE
615—619

CĂRŢI NOI
619—620

COMITETUL DE REDACŢIE

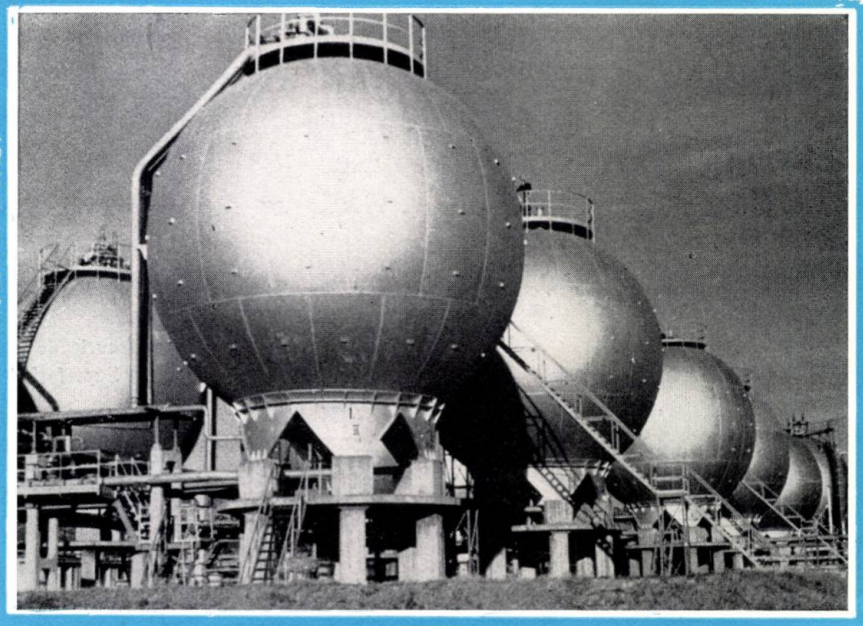
Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul chimic — Craiova

Our frontcover shows a view of the chemical works — Craiova

Фото на 1-ой обложке: химический комбинат — Крайова.

BUCHAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROMANIA



Complete petroleum refineries, for various products — for fuels, lube oils or mixed — as well as complete units and equipment for refining installations:
Through highly qualified Romanian specialists, the company carry out designs, studies and research work, supply the required Romanian-made equipment at the level of world technique and grant technical assistance in the building, mounting and commissioning of the objects supplied, also ensuring the training of the personnel.

INDUSTRIALEXPORT
BUCHAREST — ROMANIA
2 GABRIEL PÉRI ST.
TELEX: 224 ✦ TELEPHONE: 116

Contents

S. ŞERBAN et D. GOIDEA,
The oxidative amonolysis of propylene in acrilonitryl 537

I. VELEA, M. KLANG, T. WEXLER and D. CORNILESCU,
Contributions to the stabilization of vinyl polymers with metal soaps. 543

E. PALTIN and V. VÎTCĂ,
Antioxidants of the alkylated phenol group. The utilization of the C_4 (butane-butene) fraction in the alkylation of *p*-cresol 546

A. NICOLESCU, M. GRUIA and I. V. NICOLESCU,
Active alumina as a support for catalysts 550

S. BENARI AND L. CRISTESCU,
Mixtures of fertilizers and phytopharmaceutical substances. The superphosphate-aldrine mixture 561

M. ESAYAN,
The rapid determination of the rectification column by means of nomograms 566

A. S. BANCIU,
Some technical and economic aspects concerning the manufacture of vinyl chloride 573

V. ZĂGAN,
Cold production by means of residual heat 579

A. CATZI, T. BUZATU et N. ALECU,
The evolution of chemical production in the Socialist Republic of Romania .. 583

O. FREHDEN and S. PETROIANU,
A new method of manufacturing the Karl Fischer reagent by means of molecular sieves 587

I. ZBEREA,
Interferential investigation methods of surface microstructure in some problems relating to metal chemistry and physics 591

A. SAUCIUC,
A simple photocolorimetric micromethod for iodine determination 593

BRIEF REPORTS

B. CALMANOVICI and E. BĂDULĂ,
The separation of $HCl-CH_3COOH$ by means of anion exchangers 597

A. PAVEL,
The influence of the fluidization intensity on the heat exchange coefficient between the solid particles and the gaseous fluidization agent 598

F. HARNAGEA and S. BĂDILESCU,
The infrared spectrophotometric determination of *N*,*N*-di-*n*-butyl-chlorobenzene-sulphonamide and *p*-chlorobenzene-sulphochloride in the presence of bis-(*p*-chlorobenzene) sulphone 599

L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU and M. MADGEARU,
The determination of metoxi-3 (dimethylamino 3-methyl-2-propyl)10 phenothiazine (Nozinan) in pharmaceutical forms 600

LABOUR PROTECTION

GH. CIUHANDU and V. RUSU,
Determining the carbon oxide traces in the air 601

Chronicle 603
Documentation 604
Economic News 615
New books 618

E. Paltin and V. Vîtcă: **Antioxidants of the alkylated phenol group. The utilization of the C_4 (butane-butene) fraction in the alkylation of *p*-cresol.**

The reaction conditions and kinetics for the synthesis of *p*-cresol alkylated with *i*-butene when using a butane-butene oil fraction are presented in note I. The content of this C_4 fraction amounts to 14–21% in *i*-butene. Having a sufficiently advanced purity, the product obtained can be used as antioxidant in the stabilization of polyolefines, oil products and rubber.

Rev. Chim. **16**, 11–12, p. 546

D.C. 547.563.436.1–023 : 66.022.373

A. Nicolescu, M. Gruia and I. V. Nicolescu: **Active alumina as a support for catalysts.**

The authors have concentrated a rich material dealing with the problem of catalytically active aluminas. The structural forms under which the aluminium hydroxides and oxides occur, the conditions of their occurence and the correlation with the catalytic activity are discussed. Several methods of preparing the active aluminas from different raw materials are described. The surface chemistry as well as some characteristic physical properties such as acidity, porosity, nature of the active centres, polarity, etc. are examined. Some new experimental data are presented to demonstrate the possibility of influencing the isomerization activity of aluminas by introducing some organic surfactants in the precipitation i.e. the hydroxide formation medium. The isomerizing activity increases or decreases 2–10 times. Some correlations between the texture, structure and genesis of aluminas are explained.

Rev. Chim. **16**, 11–12, p. 550

D.C. 661.862.22 : 66.097.5

A. S. Banciu: **Some technical and economic aspects concerning the manufacture of vinyl chloride.**

Vinyl chloride is in ever increasing demand on the world market since polyvinyl chloride holds the first place among the plastic materials throughout the world.

A brief technical and economic analysis of the methods used to manufacture the vinyl chloride is presented. The analysis concerns the methods based on acetylene, the newer methods based on ethylene and the mixed ones based on the simultaneous use of acetylene and ethylene.

Rev. Chim. **16**, 11–12, p. 573

D.C. 661.723.832–13

V. Zăgan: **Cold production by means of residual heat.**

Most residual heat from different branches of the national economy may be turned to account by obtaining artificial cold by means of absorption refrigerating machines. Several examples of heat recovery by means of such refrigerating machines achieved in our country and abroad are given special stress being laid on the refrigerating plant from the Craiova Chemical Aggregate Works.

Rev. Chim. **16**, 11–12. p. 579

D.C. 662.614.4.004.8 : 621.575

A. Sauciuc: **A simple photocolorimetric micromethod for iodine determination.**

A simple and rapid photocolorimetric micromethod for iodine determination, applicable to serial analyses has been worked out. The working conditions have been established so that the accidental errors influence to a minimum extent the results. The method suggested allows to determine quantities of 0,2–2 μec. of iodine in 4 ml of solution with an average error of ± 0,0074 μec. The method is easily adaptable to other iodine quantities and lends itself to automation in view of its simplicity.

Rev. Chim. **16**, 11–12, p. 593

D.C. 546.15.04 : 545.81

Gh. Ciuhandu and V. Rusu: **Determining the carbon oxide traces in the air.**

The description is given of a method for the chromocolorimetric and photometric determination of the carbon oxide in the air by diffusion in an argento-sulphamidebenzonate solution. The diffusion time has been reduced to 6 hours by using 125 -ml flattened vessels. The method is characterized by simplicity, sensibility up to 15 p.p.m. and accuracy of ±3% within a wide range of concentrations up to 8,000 p.p.m. of CO.

Rev. Chim. **16**, 11–12, p. 601

D.C. 546.261.3.04 : 545.81

Содержание

С. ШЕРБАН и Д. ГОЙДЯ,
Окислительный амонолиз пропилена до анилонитрила 537

И. ВЕЛЯ, М. КЛАНГ, Т. ВЕКСЛЕР и Д. КОРНИЛЕСКУ,
К вопросу стабилизации винильных полимеров металлическими мылами. 543

Е. ПАЛТИН и В. ВЫТКА,
Противоокислители из группы алкилированных фенолов. Применение фракции C_4 (бутанбутены) для алкилирования п-крезола 546

А. НИКОЛЕСКУ, М. ГРУЯ и В. НИКОЛЕСКУ,
Активный глинозем в качестве основы для катализаторов .. 550

С. БЕНАРИ и Л. КРИСТЕСКУ,
Смеси удобрений с фитофармацевтическими веществами. Суперфосфат в смеси с альдреном 561

М. ЭСАЯН,
Быстрый расчет ректификационной колонны с помощью номограмм 566

А. С. БАНЧУ,
Технико-экономические аспекты производства хлорвинила 573

В. ЗАГАН,
Использование сбросового тепла для производства холода 579

А. КАЦИ, Т. БУЗАТУ и Н. АЛЕКУ,
Развитие химической продукции в Румынии 583

О. ФРЕДЕН и С. ПЕТРОЯНУ,
Новый метод производства реактива Карла Фишера с помощью молекулярных сит 587

И. СБЕРЯ,
Интерференциальные методы исследования микроструктуры поверхностей, применяемые в области химии и физики металлов ... 591

А. САУЧУК,
Несложный фотоколориметрический микрометод определения йода 593

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. КАЛМАНОВИЧ и Е. БЭДУЛЭ,
Отделение HCl-CH_3COOH с помощью анионообменников 597

А. ПАВЕЛ,
Влияние интенсивности флюидизации на коэффициент теплообмена между твердыми частицами и газовым флюидизирующим агентом 598

Ф. ХАРНАДЖА и С. БЭДИЛЕСКУ,
Спектрофотометрическое определение в инфракрасном спектре N, N-ди-*и*-бутил-*п*-хлорбензол-сульфонамида и п-хлор-бензол-сульфохлорида в присутствии бис-(*п*-хлорбензол) сульфона 599

Л. МУРЯ, Х. БЕРАЛ, Е. КУЧУРЯНУ и М. МАДЖАРУ,
Определение метокси-3-(диметиламино-3-метил-2-пропил)-10-фенотиазина (Нозинана) в фармацевтических препаратах 600

ОХРАНА ТРУДА

Г. ЧУХАНДУ и В. РУСУ,
Определение следов окиси углерода в атмосфере 601

ХРОНИКА 603
ДОКУМЕНТАЦИЯ 604
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 615
НОВЫЕ КНИГИ 618

. Палтин и В. Вытка: **Противоокислители из группы алкилированных фенолов. Применение фракции C_4 (бутан-бутены) для алкилирования *п*-крезола.**

В заметке I приводятся условия и кинетика реакции для синтеза *п*-крезола, алкилированного *i*-бутеном, в случае использования нефтяной бутан-бутеновой фракции. Содержание *i*-бутена в этой фракции C_4 составляет 14—21%. Полученный продукт характеризуется весьма высокой чистотой и может быть использован в качестве антиокислителя для стабилизации полиолефинов, нефтяных продуктов и резины.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 546
Д. К. 547.563.436.1—023:66.022.273

А. Николеску, Н. Груя и И. В. Николеску. **Активный глинозем в качестве основы аля катализаторов.**

Авторы собрали весьма обширный материал по вопросу каталитически активных глиноземов. Обсуждаются структуральные формы гидрокисей и окисей алюминия, условия их возникновения и взаимосвязь с каталитической активностью. Приводятся методы приготовления активных глиноземов, исходя из различных видов сырья. Рассматривается химия поверхности, а также ряд характерных физических свойств: кислотность, пористость, природа активных центров, полярность и др. Авторы приводят новые экспериментальные данные, доказывающие возможность воздействия на изомеризационную активность глиноземов введением ряда поверхностноактивных органических веществ в осаждающую среду, а также возможность образования гидрокисей. Изомеризующая активность увеличивается или снижается в 2—10 раз. Уточняется ряд соотношений между текстурой, структурой и генезисом глиноземов.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 550
Д.К. 661.862.22:66.097.5

А. С. Банчу: **Технико-экономические аспекты производства полихлорвинила.**

Спрос на полихлорвинил на мировом рынке непрерывно увеличивается, поскольку этот продукт играет важнейшую роль среди пластмассовых изделий в мировом масштабе.
Дается краткий технико-экономический анализ производства холрвинила, как исходя из ацетилена, так и новейших способов основанных на этилене, в том числе и комбинированных методов, одновременно использующих этилен и ацетилен.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 573
Д.К. 601.723.832—13

В. Заган: **Использование сбросового тепла для производства холода.**

Значительное количество сбросового тепла, получаемого в различных областях народного хозяйства, может быть использовано для получения искусственного холода с помощью абсорбционных холсдильных установок.
Приводятся примеры этого вида использования тепла на различных абсорбционных холодильных установках, осуществленных в стране и за рубежом, причем особенно подробно рассматривается холодильная установка Крайовского химического комбината.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 579
Д. К. 662.614.4.004.8:621.575

А. Саучук: **Несложный фотоколориметрический микрометод определения йода.**

Разработан фотсколориметрический микрометод определения йода, отличающийся несложностью и быстротой, применимый для серийных анализов. Установлены рабочие условия, при которых случайные погрешности наименее влияют на результаты. С помощью рекомендуемого спссоба могут определяться количества в 0,2—2 μэкв йода в 4 мл раствора, со средней погрешностью ± 0,0074 μэкв йода.
Метод может быть легко приспособлен и для других количеств йода. Благодаря несложности, описываемый метод может быть автоматизирован.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 593
Д.К. 546.15.04:545.81

К. Чуханду и В. Русу: **Определение следов окиси углерода в атмосфере.**

Описывается хрснс-колориметрический и фотометрический способ определения окиси углерода в атмссфере, пссредством диффузии в растворе аргенто-сульфамидбензоата натрия. Срок диффузии был сокращен на 6 часов, благодаря использованию плоских сосудов в 125 мл. Метод отличается несложностью, чувствительностью до менее 15 ч. на миллион и точностью до ± 3% в широких пределах концентрации, идущей вплоть до 8000 ч. на миллион CO.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 661
Д.К. 546.261.3.04:545.81

Inhalt

S. ŞERBAN und D. GOIDEA,
Die oxydative Ammonolyse von Propylen zu Acrylonitryl 537

I. VELEA, M. KLANG, T. WEXLER und D. CORNILESCU,
Beiträge zur Stabilisierung der Vinylpolymeren mit Metallseifen. 543

E. PALTIN und V. VITCA,
Antioxydantien der Gruppe alkylierter Phenole. Die Verwendung der C_4-Fraktion (Butan-Butene) zur Alkylierung des p-Kresols 546

A. NICOLESCU, M. GRUIA und I. V. NICOLESCU,
Aktive Tonerde als Trägerstoff für Katalysatoren 550

S. BENARI und L. CRISTESCU,
Düngemittel — Schädlingsbekämpfungsmittel Gemische. Superphosphat — Aldrin Gemische 561

M. ESAYAN,
Die Schnellberechnung einer Rektifikationskolonne mit Hilfe von Nomogrammen 566

A. S. BANCIU,
Technisch-wirtschaftliche Aspekte bei der Herstellung von Vinylchlorid 573

V. ZAGAN,
Die Verwendung der Abhitzen zur Kälteerzeugung 579

A. CATZI, T. BUZATU und N. ALECU,
Die Entwicklung der chemischen Produktion in der Sozialistischen Republik Rumänien 583

O. FREHDEN und S. PETROIANU,
Eine neue Methode zur Herstellung des Karl Fischer Reagenzes mit Hilfe der Molekularsiebe 587

I. ZBEREA,
Interferenzmethoden zum Studium der Oberflächen-Mikrostruktur in einigen Problemen der Chemie und Physik der Metalle 591

A. SAUCIUC,
Eine einfache photokolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Jod.. 593

KURZREFERATE

B. CALMANOVICI und E. BADULA,
Die Trennung des Gemisches HCl-CH_3COOH mit Hilfe von Anionenaustauschern 597

A. PAVEL,
Der Einfluss der Fluidisierungsintensität auf den Wärmeaustauschkoeffizienten zwischen den festen Teilchen und dem gasförmigen Fluidisierungsmittel 598

F. HARNAGEA und S. BADILESCU,
Die IR-spektrophotometrische Bestimmung des *N,N*-di-*n*-buthyl-*p*-Chlorbenzol-sulfonamids und des *p*-Chlorbenzolsulfochlorids in Gegenwart von bis-(*p*-Chlorbenzol) sulfon 599

L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU und M. MADGEARU,
Die Bestimmung des Methoxy-6-(dimethylamino-3-methyl-2-propyl)-10-phenothiazins (Nozinan) in Arzneimitteln.... 600

ARBEITSSCHUTZ

GH. CIUHANDU und V. RUSU,
Die Bestimmung von Spuren von Kohlenstoffmonoxyd in der Luft 601

Chronik 603
Dokumentierung 604
Wirtschaftliche Informationen 615
Neue Bücher 618

E. Paltin und V. Vîtcă: **Antioxydantien der Gruppe alkylierter Phenole. Die Verwendung der C_4-Fraktion (Butan-Butene) zur Alkylierung des *p*-Kresols.**

Im Artikel werden die Bedingungen und die Reaktionskinetik der Synthese des alkylierten *p*-Kresols aus Isobuten unter Verwendung einer Erdölfraktion C_4 (Butan-Butene) dargelegt. Diese Fraktion enthält 14—21% Isobuten. Das erhaltene Produkt ist von hoher Reinheit und kann als Antioxydans zur Stabilisierung von Polyolefinen, Erdölderivaten und Kautschuk dienen.

Rev. Chim. **16**, 11—12, S. 546
D.K. 547.563.436.1—023 : 66.022.373

A. Nicolescu, M. Gruia und I. V. Nicolescu: **Aktive Tonerde als Trägerstoff für Katalysatoren.**

Die Verfasser haben ein umfassendes Material über katalytisch aktive Tonerden zusammengestellt. Es werden die Strukturformen der Alluminiumhydroxyde- und oxyde besprochen, sowie deren Bildungsbedingungen und Beziehung zur katalytischen Wirkung. Es werden Herstellungsmethoden für aktive Tonerde — von verschiedenen Rohstoffen — dargelegt. Gleichzeitig sind einige Aspekte der Oberflächenchemie, sowie einige charakteristische physikalische Eigenschaften wie: Acidität, Porosität Natur der aktiven Zentren, Polarität u.s.w. beschrieben. Die Verfasser bringen neue experimentelle Angaben, welche auf eine mögliche Beeinflussung der isomerisierenden Wirksamkeit der Tonerden durch Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln in das Fällungsmedium der Hydroxyde hinweisen.

Rev. Chim. **16**, 11—12, S. 550
D.K. 661.862.22 : 66.097.5

V. Zăgan: **Die Verwendung der Abhitzen zur Kälteerzeugung.**

Der Grossteil der Abhitzen aus den verschiedenen Industriezweigen kann zwecks Erzeugung von künstlicher Kälte in den Absorbtionskälteanlagen verwendet werden.

Diese Wärmerückgewinnung wird für verschiedene Absorbtionskälteanlagen inländischer und ausländischer Produktion beschrieben, mit besonderem Hinweis auf die Kälteanlage im chemischen Kombinat Craiova.

Rev. Chim. **16**, 11—12, S. 579
D.K. 662. 614. 4. 004. 8 : 621. 575

A. Sauciuc: **Eine einfache photokolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Jod.**

Es wurde eine einfache und schnelle photokolorimetrische Mikrobestimmungsmethode für Jod ausgearbeitet, die für Serienanalysen anwendbar ist. Es wurden Arbeitsbedingungen festgelegt, welche die zufälligen Fehler auf ein Minimum halten und damit die Ergebnisse nicht beeinflussen. Die Methode erlaubt die Bestimmung von 0,2—2 μval. Jod in 4 ml Lösung mit einem mittleren Fehler von ± 0,0074 μval. Jod.

Die Methode kann leicht auch für andere Mengen Jod angepasst werden. Ihre einfache Ausführung ermöglicht eine Automatisierung des Verfahrens.

Rev. Chim. **16**, 11—12, S. 593
D.K. 546.15.04 : 545.81

Gh. Ciuhandu und V. Rusu: **Die Bestimmung von Spuren von Kohlenstoffmonoxyd in der Luft.**

Es wird ein chronokolorimetrisches und photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoffmonoxyd in der Luft beschrieben, welches auf dessen Diffusion durch eine Natrium-Argentosulfonamidbenzoat-Lösung beruht. Die Diffusionsdauer verringerte sich auf 6 Stunden durch Verwendung von platten Behältern mit einem Inhalt von 125 ml.

Die Methode ist einfach, empfindlich (bis auf 15 p.p.m.) und präzise (±3%) in einem weiten Konzentrationsbereich u.zw. bis auf 8 000 p.p.m. CO.

Rev. Chim. **16**, 11—12, S. 601
D.K. 546.261.3.04 : 545.81

Sommaire

S. SERBAN et GOIDEA,
Amonolyse oxydante du propylène en nitrile acrylique 537

I. VELEA, M. KLANG, T. WEXLER et D. CORNILESCO,
Contribution à la stabilisation des polymères vinyliques à l'aide des savons métalliques 543

E. PALTIN et V. VITCA,
Antioxydants du groupe des phénols alcoylés. Utilisation de la coupe C_4 butane-butène à l'alcoylation du *p*-crésol 546

A. NICOLESCO, M. GRUIA et I. V. NICOLESCO,
L'Alumine active — support pour catalyseurs 550

S. BENARI et L. CRISTESCO,
Mélanges d'engrais et de produits phytopharmaceutiques. Mélange de superphosphate et d'Aldrin 561

M. ESAYAN,
Etablissement rapide des dimensions d'une colonne de rectification à l'aide des nomogrammes 566

A. S. BANCIU,
Aspects technico-économiques de la fabrication du chlorure de vinyle 573

V. ZAGAN,
Utilisation des chaleurs perdues pour la production du froid 579

A. CATZI, T. BUZATU et N. ALECU,
Évolution de la production chimique dans la République Socialiste de Roumanie 583

O. FREHDEN et S. PETROIANU,
Méthode nouvelle pour la préparation du réactif de Karl Fischer à l'aide des tamis moléculaires 587

I. ZBEREA,
Méthodes interférentielles pour l'étude de la microstructure des surfaces dans certains problèmes du domaine de la chimie et de la physique des métaux 591

A. SAUCIUC,
Microméthode photocolorimétrique simple pour le dosage de l'iode 593

BRÈVES COMMUNIÇATIONS

B. CALMANOVICI et E. BADULA
Séparation de HCl—CH_3COOH à l'aide des échangeurs d'anions 597

A. PAVEL,
Influence de l'intensité de la fluidisation sur le coéfficient d'échange de chaleur entre les particules solides et l'agent de fluidisation gazeux 598

F. HARNAGEA et S. BADILESCO,
Dosage spectrophotométrique dans l'infrarouge de la *N*, *N*- di-*n*-butyl-*p*-chlorobenzène-sulfonamide et du *p*-chlorobenzène-sulfochlorure, en prêsence de bis-(*p*-chlorobenzène) sulfone 599

L. MUREA, H. BERAL, E. CUCIUREANU et M. MADGEARU,
Dosage de la méthoxy-3-(diméthylamino-3-méthyl-2-propyl)-10-phénothiazine (Nozinan) des préparés pharmaceutiques 600

SÉÇURITÉ DU TRAVAIL

GH. CIUHANDU et V. RUSU,
Dosage des traces d'oxyde de carbone de l'air 601

Chronique 603
Documentation 604
Informations économiques 615
Livres nouveaux 618

E. Paltin et V. Vitca: **Antioxydants du groupe des phénols alcoylés. Utilisation de la coupe C_4 (butane-butène) à l'alcoylation du *p*-crésol.**

Dans la note I, on indique les conditions et la cinétique de réaction pour la synthèse du *p*-crésol alcoylé avec le *i*-butène, dans le cas de l'emploi d'une fraction pétrolière de butane-butène. La teneur de cette fraction C_4 est de 14 à 21% en *i*-butène. Le produit obtenu est d'une pureté suffisamment avancée pour qu'il puisse être utilisé comme antioxydant dans la stabilisation des polyoléfines, des produits pétroliers et du caoutchouc.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 546
C.D. 547.563.436.1—023 : 66.022.373

A. Nicolesco, M. Gruia et I. V. Nicolesco: **L'alumine active—support pour catalyseurs.**

Les auteurs ont rassemblé une vaste documentation qui traite le problème des alumines catalytiques actives. On discute les formes structurales sous lesquelles apparaissent les hydroxydes et les oxydes d'aluminium, leurs conditions d'apparition et leur corrélation avec l'activité catalytique. On décrit les méthodes de préparation des alumines actives en partant de matières premières diverses. On examine la chimie de la surface ainsi que certaines propriétés physiques caractéristiques: acidité, porosité, nature des centres actifs, polarité, etc. Les auteurs présentent de nouvelles données expérimentales par lesquelles on montre la possibilité d'influencer l'activité d'isomérisation des alumines par introduction de substances organiques tensio-actives dans le milieu de précipitation, de formation des hydroxydes. L'activité d'isomérisation augmente ou baisse de 2 à 10 fois. On précise certaines corrélations entre la texture, la structure et la genèse des alumines.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 550
C.D. 661.862.22 : 66.097.5

V. Zagan: **Utilisation des chaleurs perdues pour la production du froid.**

La majorité des chaleurs résiduaires des différentes branches de l'industrie nationale peut être valorisée dans l'obtention du froid artificiel à l'aide d'installations frigorifiques par absorption. On puise des exemples de cette récupération de chaleur dans diverses installations frigorifiques par absorption, réalisées dans le pays et à l'étranger; on décrit en particulier l'installation de froid du Combinat chimique de Craiova.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 579
C.D. 662.614.4.004.8 : 621.575

A. Sauciuc: **Microméthode photocolorimétrique simple pour le dosage de l'iode.**

On a élaboré une microméthode photocolorimétrique de dosage de l'iode, simple et rapide, applicable aux analyses en série. On a établi les conditions de travail dans lesquelles les erreurs accidentelles influent le moins possible sur les résultats. Par la technique préconisée, on peut doser des quantités de 0,2 à 2 µech. d'iode dans 4 ml de solution, avec une erreur moyenne de ± 0,0074 µech. d'iode.

La méthode peut facilement être adaptée aussi à d'autres quantités d'iode. Par sa simplicité, cette méthode se prête à l'automatisation.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 593
C.D. 546.15.04 : 545.81

Gh. Ciuhandu et V. Rusu: **Dosage des traces d'oxyde de carbone de l'air.**

On décrit un procédé de dosage chrono-colorimétrique et photométrique de l'oxyde de carbone dans l'air, par diffusion dans une solution d'argento-sulfamidobenzoate de soude. La durée de diffusion a été réduite à 6 heures en utilisant des récipients aplatis de 125 ml.

La méthode se remarque par sa simplicité, sa sensibilité jusqu'au moins de 14 p.p.m. et sa précision de ±3% dans un large domaine de concentration, allant jusqu'a 8 000 p.p.m. de CO.

Rev. Chim. **16**, 11—12, p. 601
C.D. 546.261.3.04 : 545.81

S. Şerban şi D. Goidea

AMONOLIZA OXIDATIVĂ A PROPILENEI LA ACRILONITRIL

Necesitatea crescîndă de produşi acrilici legată de dezvoltarea petrochimiei pe linia chimizării olefinelor s-a caracterizat şi prin apariţia procedeului de fabricare a acrilonitrilului, bazat pe reacţia catalitică oxidativă a propilenei cu amoniacul [1], procedeu cu reale avantaje economice şi tehnice faţă de procedeele cunoscute anterior.

Înainte de a ne opri asupra acestui procedeu de obţinere a acrilonitrilului, să trecem în revistă evoluţia preţului de cost al acestuia şi metodele principale de obţinere.

În prezent acrilonitrilul se fabrică industrial în 15 ţări, iar producţia mondială a depăşit 300 000 t/an şi este în continuă creştere. Analizînd evoluţia preţului de cost al acrilonitrilului pe plan mondial, începînd cu anul 1952 (fig. 1) [2], evoluţie care oglindeşte în parte progresele realizate în această fabricaţie, se poate observa o scădere a preţului începînd cu anul 1960, continuată în 1961. Această scădere corespunde cu unele ameliorări în producţia acrilonitrilului, dar în special cu apariţia procedeului de fabricaţie pornind de la propilenă.

Metodele industriale pentru obţinerea acrilonitrilului sînt în număr de patru şi vor fi prezentate sumar în continuare.

1. Metoda de obţinere prin intermediul etilencianhidrinei [3], metodă industrializată în 1944, se bazează pe următoarele reacţii:

$$C_2H_4O + HCN \longrightarrow CH_2(OH)CH_2CN \longrightarrow \longrightarrow CH_2 = CHCN + H_2O \qquad (1)$$

Sinteza etilencianhidrinei are loc cu un randament de 50—60% în prezenţa sărurilor metalelor alcaline. Produsul rectificat este supus deshidratării în prezenţa catalizatorilor formaţi din diferiţi oxizi şi săruri depuse pe un suport. Randamentul acrilonitrilului atinge în condiţii industriale 75—80%. O schemă tehnologică sumară a acestui procedeu este prezentată în figura 2.

2. Metoda de obţinere prin intermediul acetaldehidei [4], metodă industrializată în 1956, are loc după următoarele reacţii schematice:

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3CHOHCN \longrightarrow \longrightarrow CH_2 = CHCN + H_2O \qquad (2)$$

Alfapropionitrilul se obţine în prezenţa hidroxidului de sodiu cu randamente de 95—97%. Produsul brut poate fi supus direct deshidratării la temperaturi de 600°C în prezenţa acidului fosforic. Randamentul total în acrilonitril faţă de acetaldehidă este de 90%. Procedeul este prezentat sumar în figura 3.

3. Obţinerea acrilonitrilului din acetilenă şi acid cianhidric [5], metodă industrializată după 1942, are loc în prezenţa sărurilor de cupru la temperatura de 80—90°C. Reacţia poate fi formulată în felul următor:

$$C_2H_2 + HCN \longrightarrow CH_2 = CHCN \qquad (3)$$

O prezentare sumară a procesului este redată în figura 4. Randamentul total nu depăşeşte 90% faţă de acetilenă şi 85% faţă de acidul cianhidric. Principalele dificultăţi ale acestui procedeu sînt corosivitatea ridicată a mediului în care se produce sinteza, apariţia produselor secundare, ca monovinilacetilena, divinilacetilena, cloroprenul, lactonitrilul etc., care îngreuiază procesul de purificare şi lucrul cu acetilena. Această metodă a fost industrializată şi în ţara noastră.

Toate aceste trei metode prezentate folosesc acidul cianhidric ca materie primă, şi din această cauză necesită măsuri speciale tehnice şi organizatorice de protecţia muncii.

4. Cea de-a patra metodă de obţinere a acrilonitrilului, industrializată, este cea care porneşte de la propilenă, amoniac şi oxigen (aer). Această metodă a fost realizată prin trei variante. Înainte de a discuta variantele să formulăm cele mai importante reacţii posibile între propilenă, amoniac şi oxigen.

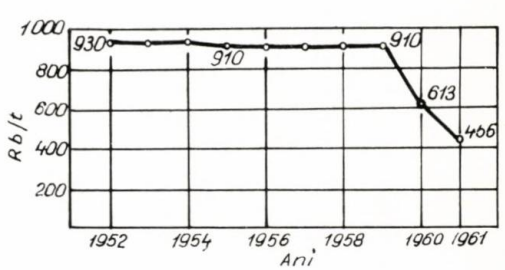


Fig. 1. Evoluţia preţului de cost al acrilonitrilului între anii 1952—1961, Rb/t.

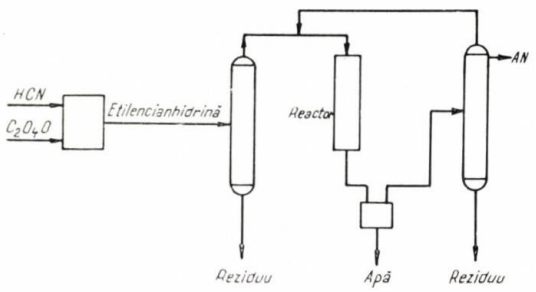


Fig. 2. Schema obținerii acrilonitrilului din oxid de etilenă și acid cianhidric.

Reacția principală este aceea de amonoliză a propilenei cu formare de acrilonitril:

$$CH_2 = CHCH_3 + NH_3 + 1{,}5\ O_2 \longrightarrow \longrightarrow CH_2 = CHCN + 3H_2O - 123\ \text{kcal} \quad (4)$$

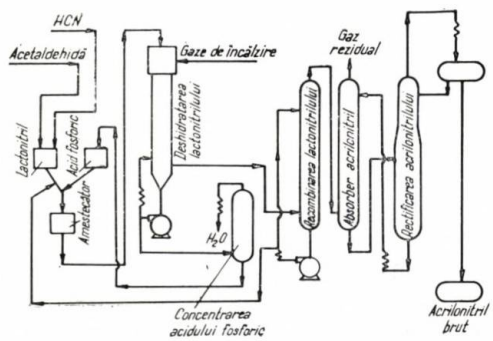


Fig. 3. Schema obținerii acrilonitrilului din acetaldehidă și acid cianhidric.

Alte două reacții de amonoliză duc la formarea acidului cianhidric și a acetonitrilului:

$$CH_2 = CHCH_3 + 3NH_3 + 3{,}5\ O_2 \longrightarrow HCN + 7\ H_2O \quad (5)$$

$$2CH_2 = CHCH_3 + 3NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 3CH_3CN + 6\ H_2O \quad (6)$$

Propilena și amoniacul, în prezența oxigenului, pot să reacționeze ducînd la formare de produși

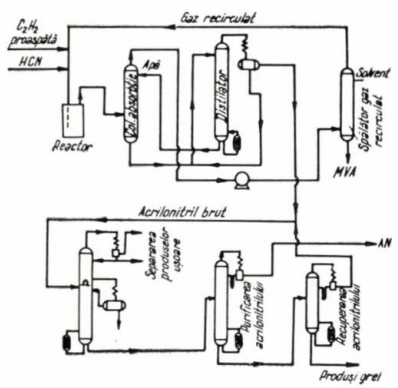


Fig. 4. Schema obținerii acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric.

nedoriți, cum ar fi oxidul și bioxidul de carbon și azotul:

$$CH_2 = CHCH_3 + 4{,}5\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 3\ H_2O \quad (7)$$

$$CH_2 = CHCH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 3\ CO + 3\ H_2O \quad (8)$$

$$2NH_3 + 1{,}5\ O_2 \longrightarrow N_2 + 3H_2O \quad (9)$$

În afară de aceste reacții pot avea loc și alte cîteva, ca faze distincte sau ca faze intermediare în mecanismul reacției globale. Este vorba de oxidarea propilenei la acroleină și de oxidarea amoniacului la oxizi de azot, care la rîndul lor pot să formeze, reacționînd cu alți parteneri, acrilonitrilul:

$$CH_2 = CHCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2 = CHCHO + H_2O \quad (10)$$

$$4NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O \quad (11)$$

$$CH_2 = CHCH_3 + 6NO \longrightarrow 4CH_2 = CHCN + \\ + N_2 + H_2O \quad (12)$$

$$CH_2 = CHCHO + NH_3 + 0{,}5\ O_2 \longrightarrow \\ \longrightarrow CH_2 = CHCN + 2H_2O \quad (13)$$

În cantități mai mici pot apărea produși de reacție, cum ar fi acetona, acetaldehida, propionitrilul etc., sau produși de descompunere, dintre care predomină carbonul.

Cele trei variante de sinteză citate se referă la succesiunea realizării acestor reacții prezentate, în diferite faze de lucru.

O variantă folosește sinteza în două faze, oxidînd amoniacul (reacția 11) în prima fază și reacționînd apoi oxizii de azot obținuți cu propilena într-o altă fază (reacția 12), catalizatorul utilizat fiind pe bază de argint depus pe suport [6]. Oxidarea amoniacului se face în sistemul clasic cunoscut pe plase de platină.

O altă variantă tot în două faze folosește oxidarea propilenei la acroleină (reacția 10), și apoi acroleina reacționează cu amoniacul în faza a doua, în prezența catalizatorului pe bază de molibden, rezultînd acrilonitrilul (reacția 13), [7].

Varianta a treia reunește cele două faze într-una singură și global reacția care se desfășoară este reacția (1). Această variantă a fost industrializată și constituie în prezent singura cale de dezvoltare a producției acrilonitrilului [8].

Deoarece varianta de sinteză a acrilonitrilului prin reacția amonolitică oxidativă în fază heterogenă a propilenei, într-o singură etapă, este cea mai avantajoasă, ea a fost studiată de o serie de cercetători [9], și asupra ei s-au îndreptat și cercetările întreprinse în cadrul Institutului «CHIMIGAZ».

Procesul de sinteză a acrilonitrilului prin reacția amonolitică oxidativă a propilenei în fază heterogenă este un proces puternic exoterm. Efectul termic al reacției principale (reacția 1) este de 123 kcal/mol acrilonitril format. Ținînd seamă de reacțiile secundare în funcție de condițiile de lucru și de activitatea catalizatorului pentru 1 kg acrilonitril obținut se degajă 4 000—5 000 kcal. Temperatura de reacție trebuie menținută la o valoare sub 550°C, cînd reacțiile secundare se petrec într-o proporție mică, viteza reacției utile este suficient de mare, iar activitatea catalizatorului nu se alterează. Datorită efectului termic însemnat conducerea procesului în condiții

adiabatice, fără o diluare exagerată cu un inert, ar duce la ridicarea temperaturii cu mult peste temperatura-limită superioară admisă de condiţiile generale. Conducerea izotermă a procesului în timpul experimentărilor preliminare a creat dificultăţi însemnate.

Deşi cunoşteam greutăţile transmise căldurii într-un reactor cu catalizatorul în pat fix, primele încercări de sinteză au fost conduse într-un astfel de reactor. Menţinerea unui regim izoterm a fost posibilă în parte şi în special la un reactor care avea un spaţiu catalitic cu secţiune inelară, dar greutăţile principale, pentru care s-a renunţat temporar la acest tip de reactoare, au fost apariţia supraîncălzirilor locale cu creşterea temperaturilor în anumite puncte legate de timpul de utilizare a catalizatorului, puncte în care se iniţiau în timp reacţiile secundare, favorizate de creşterile de temperatură. O altă greutate a fost legată de utilizarea unui purtător de căldură cu temperatura ridicată de lucru şi de limitarea dimensiunilor unui element din reactorul multitubular la un diametru maxim de 20 mm. Utilizarea unui reactor în pat fluidizat cu un regim stabil şi uniform a dus la soluţionarea problemelor termice, asigurînd printr-o temperatură constantă în patul catalitic uniformitatea şi reproductibilitatea procesului.

Întrebuinţarea unui reactor cu catalizator în pat fluidizat permite, pe lîngă alte avantaje, o micşorare a suprafeţei specifice de transfer al căldurii, în contul măririi coeficientului de transfer de căldură şi a diferenţelor de temperatură. Dintre dezavantajele reactoarelor cu catalizator în pat fluidizat, trebuie menţionată şi aici în special eroziunea catalizatorului. Mai trebuie menţionat că ulterior a fost posibilă adaptarea a două sisteme de lucru în pat fix, cu profile de temperatură care au dat deplină satisfacţie.

Instalaţia de laborator (fig. 5) se compune dintr-o parte de alimentare, purificare şi măsurare a reactanţilor — propilena, amoniacul, aerul şi vaporii de apă —, o parte de preîncălzire a reactanţilor, urmată de reactorul cu catalizatorul în pat fluidizat şi regeneratorul de catalizator. Produşii de reacţie se răcesc într-un schimbător de căldură, fiind trecuţi apoi într-un sistem de condensare, neutralizare şi absorbţie; gazele neabsorbite se măsoară şi se analizează, eliminîndu-se apoi în atmosferă.

Această instalaţie a făcut posibilă experimentarea în serie a unui număr mare de catalizatori. De fapt catalizatorul şi transmisia de căldură reprezintă punctele cele mai delicate ale acestei sinteze,

Primii catalizatori activi obţinuţi au avut o durată de funcţionare limitată, observîndu-se o depunere progresivă de produşi nedoriţi pe suprafaţa catalizatorului, suprafaţă care se reducea de la valori de 100—150 m^2/g la aproximativ jumătate, sesizîndu-se totodată o scădere a activităţii şi selectivităţii catalizatorului. Regenerarea catalizatorului dădea rezultate bune şi se făcea prin încălzire la 500—600°C în curent de aer. Pentru obţinerea unor rezultate comparabile şi stabile în timp, în această perioadă s-a practicat o regenerare continuă a catalizatorului şi înlocuirea continuă din reactor, catalizatorul nou introdus reprezentînd 30—50 %/h din volumul catalizatorului existent în reactor. O dată cu progresele realizate în prepararea unui catalizator îmbunătăţit, durata de funcţionare fără regenerare a catalizatorului s-a prelungit, şi în final a fost posibilă utilizarea catalizatorului a cărui funcţionare să fie realizată fără regenerare.

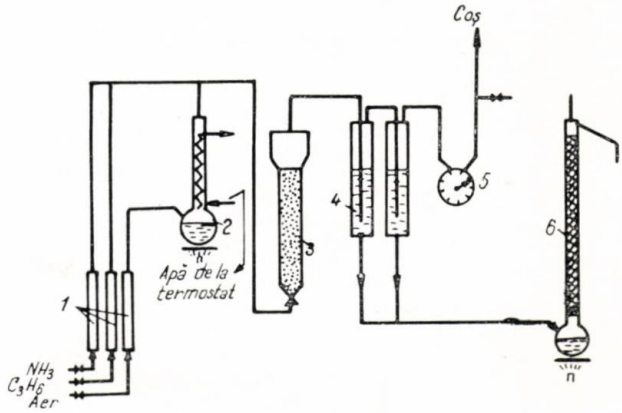


Fig. 5. Schema instalaţiei de laborator pentru sinteza acrilonitrilului din propilenă, amoniac şi aer:

1 — rotametre; *2* — saturarea aerului cu vapori de apă; *3* — reactor cu catalizator în pat fluidizat; *4* — vase pentru absorbţia produşilor solubili; *5* — contor; *6* — coloană de distilare.

Dintre catalizatorii încercaţi, cele mai bune rezultate au dat aceia al căror conţinut în elemente active era format din bismut şi molibden, ca element de structurare fiind folosit fosforul, toate acestea depuse pe un suport constituit din silicagel. Din cercetări s-a dovedit că fosforul nu îmbunătăţeşte activitatea momentană a catalizatorului, însă are un rol deosebit în menţinerea activităţii în timp. Catalizatorii fără fosfor prezintă iniţial o activitate ridicată, însă după 5—10 ore de funcţionare activitatea scade.

Pe lîngă experimentarea unor catalizatori de tipul Mo—Co, W—Bi, Cu—Bi, Mo, Cu—Zn, Cr—Ag, V—Bi, dintre care doar catalizatorul W—Bi a prezentat o mică activitate, s-au efectuat o serie de încercări cu diferite adaosuri la catalizatorul de bază Bi—Mo. În majoritatea cazurilor adaosurile de elemente noi au dus la dezactivarea totală a catalizatorului, şi numai elementele B, Ce, Ni, Fe nu au anulat activitatea acestuia, unele dintre ele imprimînd catalizatorului proprietăţi deosebite.

În toate aceste lucrări s-au utilizat două variante de lucru privind prepararea catalizatorului, şi anume: coprecipitarea componenţilor activi pe suporţii de silicagel şi impregnarea silicagelului cu elemente active.

Este interesantă comportarea unor catalizatori cu un conţinut mic (sub 1 %) din elementele As, Cu, Pb, cînd se observă o oxidare înaintată a propilenei şi o oxidare la azot a amoniacului.

În legătură cu rezistenţa mecanică a catalizatorului s-au făcut o serie de experienţe pentru realizarea unui suport mai rezistent. Au fost încercaţi ca suporţi alumină, alumină şi silicagel, kieselgur, carborund etc. Rezultatele au dovedit că silicagelul conferă o activitate bună catalizatorului. Rezultate mediocre privind activitatea au fost obţinute cu un suport de alumină şi silicagel.

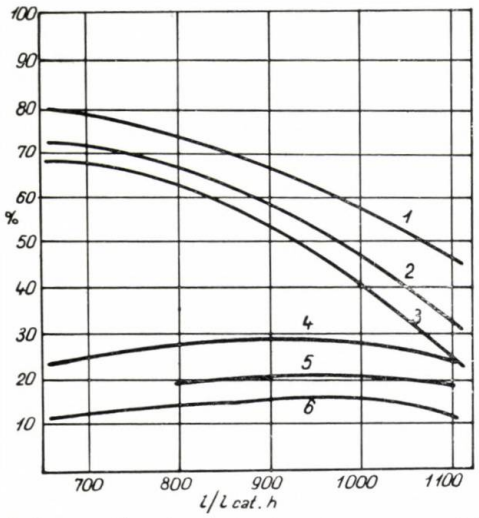


Fig. 6. Influenţa vitezei volumetrice asupra conversiei totale a propilenei şi conversiei propilenei în acrilonitril:
1, 2, 3 — conversia totală a propilenei la 470, 450 şi 430°C; *4,5,6* — conversia propilenei în acrilonitril la 470, 450 şi 430°C.

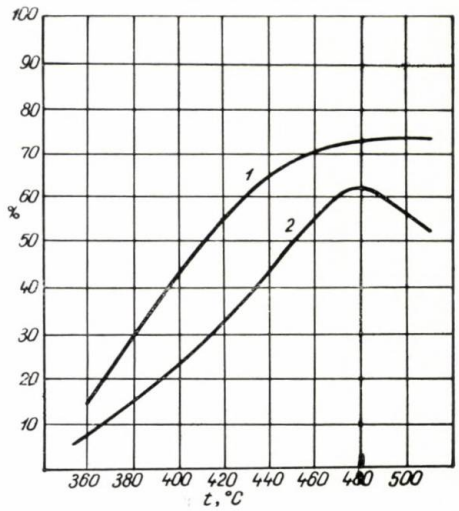


Fig. 7. Influenţa temperaturii asupra:
1 — conversiei totale a propilenei; *2* — conversiei propilenei în acrilonitril.

Alături de cercetările privind catalizatorul, lucrări importante au fost efectuate pentru studierea reacţiilor care intervin în procesul de amonoliză a propilenei.

Viteza volumetrică influenţează atît conversia totală a propilenei, conversia propilenei la acrilonitril, cît şi condiţiile hidrodinamice ale patului fluidizat. Viteza liniară în condiţiile de reacţie a fost considerată acceptabilă în limitele 12—18 cm/s. Influenţa vitezei volumetrice şi a temperaturii este redată în figura 6, diagramă întocmită pe baza experimentărilor efectuate cu unul dintre catalizatorii obţinuţi la începutul cercetărilor, catalizatorul S_{12}, el fiind considerat de noi ca primul catalizator cu perspective. Lucrînd cu raportul aer/NH_3 = 9,7; C_3H_6/NH_3 = = 1,12 şi H_2O_v/NH_3 = 1,2 se poate constata că, o dată cu creşterea vitezei volumetrice, conversia totală a propilenei scade mult, iar conversia propilenei în acrilonitril creşte foarte puţin şi descrie un maxim la valoarea 975 l/l cat.h. Valorile conversiilor la temperaturi mai mari sînt superioare celor obţinute la temperaturi mai mici.

Studiul influenţei parametrilor principali asupra procesului de amonoliză (temperatura, timpul de contact, raportul dintre reactanţi) s-a efectuat utilizînd un catalizator în care raportul Bi/Mo = 1, elementele active fiind depuse pe silicagel.

Influenţa temperaturii asupra desfăşurării procesului este importantă. Rezultatele experimentale sînt redate în figura 7. Conversia totală a propilenei începe în intervalul de temperatură 340—350°C, fără a fi sesizată apariţia acrilonitrilului, care începe să se producă la 350—355°C. Conversia totală a propilenei creşte continuu cu temperatura, în condiţiile experimentărilor noastre pînă la 470—480°C, cînd curba se aplatisează la valori de peste 70%. Conversia propilenei în acrilonitril creşte şi ea, prezentînd un maxim în jurul temperaturii de 480°C — după care scade. În evoluţia sistemului funcţie de creşterea temperaturii trebuie ţinut seamă şi de stabilitatea catalizatorului, stabilitate care poate modifica forma curbelor, în special în domeniul temperaturilor mari.

Influenţa timpului de contact asupra procesului este prezentată în figura 8. Creşterea timpului de contact determină creşterea conversiei totale a propilenei cît şi creşterea conversiei propilenei în acrilonitril. Selectivitatea procesului (definită ca: cantitatea de propilenă transformată în acrilonitril raportată la cantitatea propilenei transformate total) scade cu creşterea timpului de contact, la început mai repede, apoi cu tendinţe de aplatisare. Valori mai mari ale timpului de contact de 5 s nu au fost realizate în laborator.

Utilizînd datele experimentale obţinute prin varierea timpului de contact, s-a încercat determinarea ordinului aparent al reacţiei în condiţiile experimentale pe baza cărora s-a întocmit figura 8 — presiunea totală în sistem 800 mm col. Hg, temperatura 465—475°C, raportul dintre reactanţi C_3H_6: O_2: NH_3: H_2O_v = = 1:2,7:1,1:1. Utilizînd pentru calcul relaţia depen-

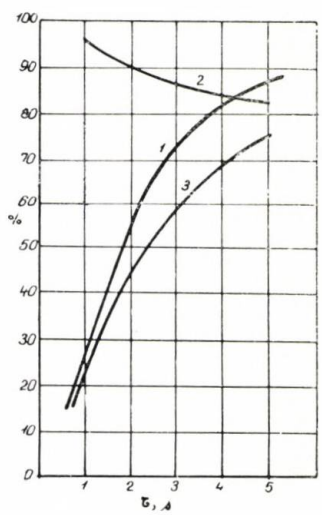


Fig. 8. Influenţa timpului de contact asupra:
1 — conversiei totale a propilenei; *2* — selectivităţii; *3* — conversiei propilenei în acrilonitril.

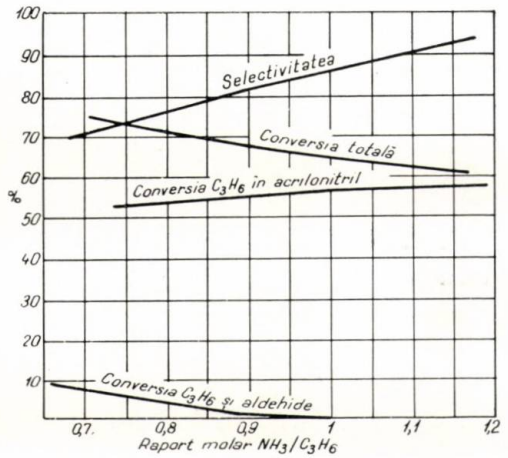


Fig. 9. Influența raportului NH_3/C_3H_6 asupra conversiei totale a propilenei, selectivității și conversiei propilenei în acrilonitril și conversiei propilenei în aldehide.

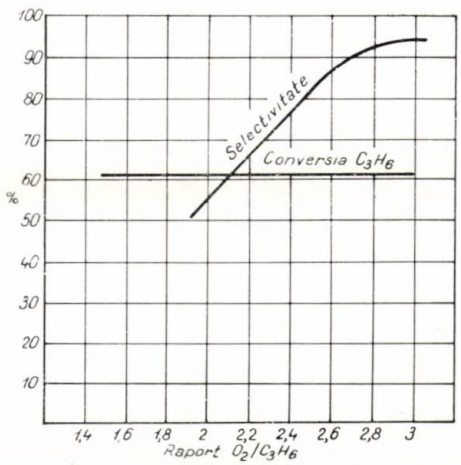


Fig. 10. Influența raportului O_2/C_3H_6 asupra conversiei totale a propilenei și selectivității.

dența constantei vitezei de reacție de conversie și de timpul de contact, pentru reacții de ordinul I, s-au obținut următoarele valori:

Timp de contact, τ s	Conversia C_3H_6 în acrilonitril, %	Constanta vitezei de reacție, K. s^{-1}
1	23	0,288
2	45	0,298
3	59	0,297
4	68	0,286
5	76	0,287

După cum rezultă, constanta vitezei de reacție oscilează în jurul unor valori suficient de apropiate. Deci poate fi trasă concluzia că transformarea propilenei în acrilonitril în condițiile studiate este o reacție cu ordinul aparent I.

Alți parametri importanți care influențează desfășurarea procesului amonolizei oxidative sînt raporturile dintre reactanți.

În figura 9 este prezentată influența raportului NH_3/C_3H_6. După cum se vede, creșterea cantității de amoniac duce la o scădere a conversiei totale a propilenei prin micșorarea ponderii reacțiilor secundare, deoarece selectivitatea procesului crește, determinînd și o creștere mai lentă a conversiei propilenei în acrilonitril. Deosebit de importantă prin prisma împiedicării apariției în proces a acroleinei este păstrarea raportului NH_3/C_3H_6 peste valoarea 1. Sub această valoare acroleina apare și poate crea dificultăți prin formarea cu acidul cianhidric a cianhidrinei, care la rîndul ei îngreuiază procesul de separare și purificare a produșilor rezultați.

Raportul O_2/C_3H_6 influențează desfășurarea procesului și stabilitatea catalizatorului. În figura 10 este prezentată influența acestui raport asupra conversiei și selectivității. După cum se vede, conversia totală a propilenei peste valoarea raportului de 1,5 nu este influențată, iar selectivitatea marchează o creștere, apoi devine constantă. Sub valoarea raportului de 1,5 rezultatele sînt nereproductibile, marcîndu-se în general însă o scădere a conversiei totale a propilenei. Această scădere trebuie pusă în legătură cu unele modificări suferite de catalizatori și de influența oxigenului în mecanismul reacției de amonoliză. Acest fenomen se manifestă la toți catalizatorii activi, însă pare să se desfășoare cu valori diferite de la catalizator la catalizator.

Prezența vaporilor de apă în proces determină o creștere în general a selectivității, moderînd temperatura de reacție și împiedicînd depunerile de produse nedorite pe catalizatori. Totodată, în cazul cînd se lucrează cu concentrații mai mari de oxigen, vaporii de apă deplasează limitele de explozie.

Pentru a obține unele informații în legătură cu comportarea catalizatorului, el a fost încercat în diferite condiții. Pentru comparare, în continuare se dau rezultatele obținute în condițiile utilizării catalizatorului la sinteza acrilonitrilului din propilenă.

La temperatura de 465—470°C, timp de contact 4 s și la raporturile $C_3H_6 : NH_3 : O_2 : H_2O_v = 1:1,1:2,3:1$, s-au obținut conversia totală a propilenei 75,5% și selectivitatea 83%. Consumul de propilenă și amoniac se prezintă în felul următor: din propilena introdusă 24,5% trece netransformată, 63% se transformă în acrilonitril, 6,18% se transformă în acetonitril și acid cianhidric și 6,32% se transformă în CO_2 și CO. Din amoniacul introdus 22,2% trece netransformat, 58% se consumă la acrilonitril, 9,1% se consumă

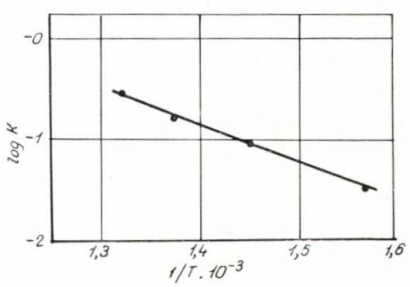


Fig. 11. Dependența logaritmului constantei de viteză de inversul temperaturii.

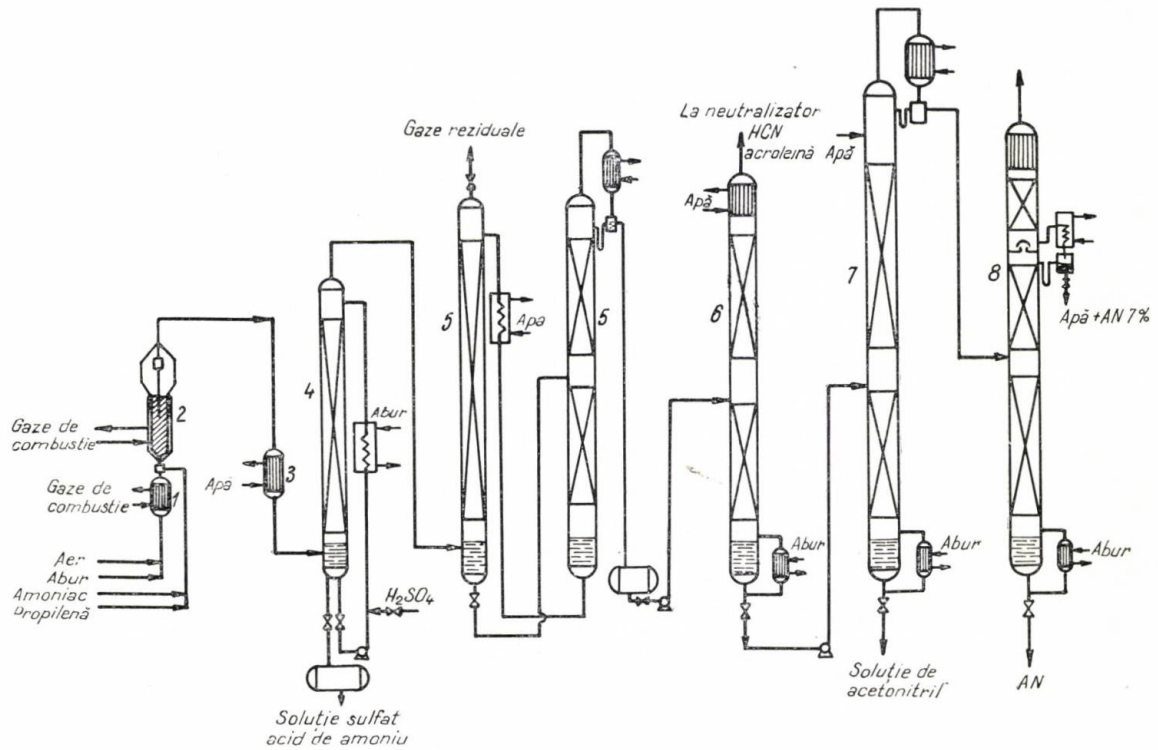


Fig. 12. Schema instalației-pilot de obținere a acrilonitrilului din propilenă, amoniac și aer:
1 — preîncălzitor; *2* — reactor; *3* — răcitor; *4* — coloană de absorbție a amoniacului; *5* — coloană de absorbție; *5'* — coloană de distilare; *6* — coloană de distilare a produșilor ușor volatili; *7* — coloană de distilare pentru prepararea acrilonitrilului de acetonitril; *8* — coloană de distilare a acrilonitrilului.

la acetonitril și acid cianhidric și 10,5% se transformă în azot.

Este interesantă comportarea aceluiași catalizator în prezența amestecului $NH_3 + O_2$ la temperatura de 470°C, cînd se înregistrează o conversie a amoniacului de 20—25%, și din acesta 60% se transformă în azot, iar 40% în oxizi de azot.

Același catalizator s-a dovedit a fi destul de activ în procesul de obținere a acroleinei prin reacția propilenei cu oxigenul, cînd s-a obținut o conversie totală de 88%, selectivitatea fiind cifrată la 60%. În produșii rezultați raportul acroleină/acizi (exprimați ca HCOOH) a fost 8/1, iar raportul acroleină/acetaldehidă 6/1—10/1.

Pe baza constatării că ordinul aparent al reacției de transformare a propilenei în acrilonitril este I și a influenței temperaturii de reacție asupra conversiei, s-au putut calcula constantele de viteză ale reacției la diferite temperaturi. Transpunînd rezultatele în coordonatele $\log K = f(1/T)$ a fost obținută curba din figura 11.

Din panta dreptei s-a calculat energia de activare a reacției care în cazul nostru are valoarea de 18 300 cal. Tot grafic s-a calculat și factorul de frecvență din ecuația lui Arhenius care are valoarea $3{,}59 \cdot 10^5$.

Alături de lucrările privind sinteza acrilonitrilului din propilenă au fost efectuate și lucrări de separare a produșilor de reacție. Pe baza tuturor lucrărilor a fost proiectată o instalație-pilot, a cărei schemă tehnologică sumară este prezentată în figura 12.

Trecînd la compararea celor patru metode de obținere a acrilonitrilului se poate afirma că procedeul care utilizează reacția propilenei cu amoniacul reprezintă cel mai economic proces, prețul de cost al acrilonitrilului obținut reprezentînd 45—50% din prețul de cost obținut prin celelalte procedee.

Prin cunoașterea economicității procedeului și a ritmului de dezvoltare a prelucrării țițeiului pe linii moderne împreună cu mărirea capacităților de chimizare a gazului natural la amoniac în țara noastră, se creează posibilitățile asigurării cu materii prime a procedeului de fabricație a acrilonitrilului pornind de la propilenă și amoniac în instalații cu capacități mari de producție.

Bibliografie

1. *** În: Erdöl und Kohle, nr. 5, mai 1960, p. 343; Veatch, E., Callahan, L., Idol, D. și Milberger, C. În: Petroleum Refiner, **41**, nr. 11, noiemb. 1962, p. 187.
2. *** În: Him. volokna nr. 3, mart. 1961, p. 160.
3. *** Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie nr. 7, iul. 1956, p. 82.
4. Seunewald, K. și Steil, K. În: Chem. Ing. Technik **30**, nr. 6, iun. 1958, p. 4 440.
5. *** Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie nr. 7, iul. 1956, p. 83.
6. Sherwod, P. W. În: Ind. Chemist, nr. 5, mai 1963, p. 242; patent brit. 904418, patent S.U.A. 2736739.
7. Hadley, J. În: Chem. and Ind. nr. 2, 25 febr. 1961, p. 238; patent S.U.A. 2691037, 3009943.
8. *** În: European Chemical News **42**. 2 noiemb. 1962, p. 25; Chemical Eng. Prog. nr. 2, febr. 1961, p. 59; Rev. Prod. Chim. 1310, 30 iun. 1963, p. 296; Chem. Eng. nr. 9, sept. 1964, p. 156; Chem. Eng. News, mai 1964, p. 21.
9. Dalin, M. A., Lobkina, V. V., Abaev, N., Serebreakov, B. R. și Plaksunova, S. L. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **145**, nr. 5, mai 1962 p. 1 058; Kolcin, J. K., Bobkov, S. S. și Margolis, L. În: Neftehimiia, **4**, nr. 2, febr. 1964, p. 301.

Institutul Chimigaz — Mediaș

I. Velea, M. Klang, T. Wexler și D. Cornilescu

Contribuții la stabilizarea polimerilor vinilici cu săpunuri metalice Nota II

Săpunurile metalice își mențin ponderea ca stabilizatori în industria de prelucrare a policlorurii de vinil, datorită efectului acceptor de acid clorhidric [1], efectului dienofil [2], unei dispersări ușoare în masa de PVC, unei compatibilități bune, efectului de lubrifiere [3], care duce la mărirea capacității de curgere, și unui preț relativ scăzut.

Materiile prime pentru obținerea săpunurilor metalice destinate a fi folosite în industria de prelucrare a PVC au fost, în general, acidul stearic și acidul ricinoleic, obținuți din grăsimi naturale. Apoi a căpătat o răspîndire mai largă acidul lauric.

Față de nevoile mereu crescînde de săpunuri metalice ale industriei de prelucrare a PVC, grăsimile naturale nu mai constituie o bază suficientă de materii prime. Industria petrochimică s-a dezvoltat în ultimii ani într-un ritm accelerat, producînd cantități însemnate de acizi grași sintetici de diferite greutăți moleculare. In unele țări, acești acizi grași constituie în prezent materia primă pentru obținerea săpunurilor metalice.

În cele ce urmează s-a urmărit:

— Variația stabilității termice a policlorurii de vinil în funcție de natura acidului gras folosit (natural sau sintetic) în limite restrînse ale lanțului hidrocarbonat.

— Influența lungimii lanțului hidrocarbonat asupra stabilității termice a PVC.

Acizii grași sintetici folosiți provin din oxidarea parafinelor solide. Acești acizi grași mai conțin 5—7% substanțe nesaponificabile constituite din parafină neoxidată, alcooli, aldehide, cetone.

Acizii grași naturali luați în studiu au avut o puritate de 99,5%. Cationul folosit a fost plumbul.

S-au folosit atît săpunuri de plumb obținute prin dublu schimb ionic cît și săpunul de plumb preparat prin saponificarea directă a acizilor grași cu litargă purificată.

S-a urmărit în mod special acțiunea de stabilizare a polimerului obținut prin polimerizarea în suspensie.

Amestecurile de PVC, plastifianți, lubrifianți și stabilizatori au fost omogenizate într-un mojar de

Tabela 1

Componența formulei de amestec	Numărul rețetei — părți în greutate																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
P.V.C. S. Borzești Kw 67—70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dioctilftalat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Ulei de transformator	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sulfat trifazic de plumb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Laurat de plumb (obținut prin saponificare directă)	1	1,5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Laurat de plumb (obținut prin dublu schimb ionic)	—	—	—	1	1,5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,5	2	—	—	—	—	—	—
Săpun de plumb din acizi grași sintetici C_{12} (obținut prin saponificare directă)	—	—	—	—	—	—	1	1,5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,5	2	—	—	—
Săpun de plumb din acizi grași sintetici C_{12} (obținut prin dublu schimb ionic)	—	—	—	—	—	—	—	-	—	1	1,5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,5	2
Comportarea pe valț	—	+	+	—	+	+	—		+	—	+	+	—	+	+	—	+	+	—	+	+	—	+	+
Stabilitatea termică la 180°C (decelare de HCl), min	50	58	67	50	55	69	55	60	75	57	62	74	88	112	120	86	114	124	93	142	151	95	140	153

Notații: + prindere și prelucrare bună pe valț; — nu se prinde pe valț.

Tabela 2

Componența formulei de amestec	Numărul rețetei — părți în greutate							
	1	2	3	4	5	6	7	8
PVC S. Borzești Kw 67—70	100	100	100	100	100	100	100	100
Dioctilftalat	40	40	40	40	40	40	40	40
Ulei de transformator	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sulfat tribazic de plumb	4	0	4	4	4	4	4	4
Laurat de plumb	0	1,5	1,47	1,44	1,41	1,38	1,35	1,32
Nesaponificabil II	0	0	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,18
Comportarea pe valț	+	+	+	+	+	+	+	+
Exudare după 72 de ore	—	—	—	—	—	—	—	—
Stabilitate termică la 180°C (decelare de HCl), min	67	112	112	118	128	133	140	140

Notații: + prindere și prelucrare bună pe valț;
± exudarea materialului;
— neexudarea materialului.

laborator în șarje de circa 200 g și trecute pe un valț încălzit cu ulei la 170 ± 10°C, timp de 5 min.

În tabela 1 se dau date comparative privind variația stabilității termice a PVC dur și plastificat, stabilizat cu săpun de plumb din acid lauric și din acizi grași sintetici cu greutate moleculară medie corespunzătoare acidului lauric.

Pentru a urmări influența substanțelor nesaponificabile din acizii grași sintetici asupra stabilității termice a PVC s-au introdus în compoundurile stabilizate cu laurat de plumb diverse cantități de nesaponificabil II. În tabela 2 sînt prezentate date comparative obținute.

Din tabelele 1 și 2 rezultă:

— Efectul de stabilizare a săpunurilor de plumb obținute prin metoda saponificării directe cu litargă purificată nu variază sensibil față de cel obținut cu săpunuri preparate prin metoda dublului schimb ionic.

— Stabilitatea termică a compoundurilor din PVC stabilizate cu săpunuri din acizi grași sintetici este superioară stabilității termice obținute în cazul folosiri săpunurilor din acizi grași naturali, fapt constatat atît la PVC dur cît și la cel plastifiat.

Se consideră că efectul de stabilizare mai ridicat al săpunurilor din acizi grași sintetici se datorește reacțiilor secundare pe care le dau cu acidul clorhidric produsele intermediare de oxidare (alcooli, aldehide, cetone) [4].

Alcoolii reacționează ușor la cald cu acidul clorhidric, dînd derivați halogenați:

$$ROH + HCl \rightarrow RCl + H_2O$$

Acidul clorhidric se adiționează la aldehide și formează clorhidrine:

$$RCH = O + HCl \rightarrow R-CH\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

Față de rezultatele din tabela 2 se consideră că nesaponificabilul II aflat în săpunul de plumb are rol de acceptor de acid clorhidric.

S-a verificat această ipoteză, urmărind influența pe care o au alcoolii, aldehidele și cetonele asupra stabilizării PVC. În tabela 3 se prezintă rezultatele obținute.

Din tabela 3 rezultă:

Tabela 3

Componența formulei de amestec	Numărul rețetei — părți în greutate																						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
P.V.C. S. Borzești Kw 67—70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dioctilftalat	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Ulei de transformator	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sulfat tribazic de plumb	4	—	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Laurat de plumb	1,5	1,5	1,3	1,4	145	1,3	1,4	1,45	1,3	1,4	1,45	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	—	—	—	—	—	—
Alcool cetilic	—	—	0,2	0,1	0,05	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1	—	0,05	0,05	—	0,5	1	1	1	2	2
Stearină	—	—	—	—	—	0,2	0,1	0,05	—	—	—	0,1	—	0,1	0,05	—	0,05	—	—	1	1	—	—
Aldehidă heptilică	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,1	0,05	—	0,1	0,1	—	0.05	0,05	—	—	—	1	—	1
Stabilitate termică la 180°C (decelare de HCl), min	112	67	142	142	135	110	108	108	147	141	137	140	151	140	110	135	112	60	76	61	70	74	83
Comportare pe valț	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Notații: + prindere și prelucrare bună pe valț.

— aldehidele și cetonele dau un ușor efect sinergetic cu stabilizatori sulfat tribazic de plumb și săpun de plumb;

— cetonele au un efect negativ asupra stabilizării compoundurilor din PVC.

În continuare în figurile 1 și 2 se prezintă variația stabilității termice a PVC dur și plastifiat în funcție de variația lungimii lanțului hidrocarbonat al acizilor grași naturali și sintetici folosind următoarele rețete-standard:

PVC dur

PVC S.Kw 67—70	100 părți în greutate
Ulei de transformator	1,5 părți în greutate
Spun de plumb	1; 1,5; 2 părți în greutate

PVC plastifiat

PVC S Kw 67—70	100 părți în greutate
Dioctilftalat	40 părți în greutate
Ulei de transformator	0,5 părți în greutate
Sulfat tribazic de plumb	4 părți în greutate
Săpun de plumb	1; 1,5; 2 părți în greutate

Conținutul în PVC al diverselor săpunuri este următorul:

Laurat de plumb	36,8% PbO
Miristat de plumb	33,8% PbO
Palmitat de plumb	31,5% PbO
Stearat de plumb	28,7% PbO
Săpun de plumb (C_{10}—C_{14})	36,8% PbO
Săpun de plumb (C_{14}—C_{16})	32,7% PbO
Săpun de plumb (C_{16}—C_{18})	30,4% PbO
Săpun de plumb (C_{19}—C_{22})	23,5% PbO

Din figurile 1 și 2 rezultă:

— Stabilitatea termică a policlorurii de vinil (dure sau plastifiate) variază invers proporțional cu lungimea lanțului hidrocarbonat al săpunului de plumb.

— Stabilitatea termică a PVC se îmbunătățește simțitor o dată cu creșterea procentului de PbO din săpun. Astfel, stearatul de plumb, care are un conținut de 28,7% PbO adăugat în proporție de 1,5 părți în greutate la 100 părți în greutate polimer în compoundurile plastifiate, duce la o stabilitate termică de 98 min, în timp ce lauratul de plumb, care are un conținut de 36,8% PbO, adăugat în aceeași proporție, duce la o stabilitate termică de 112 min.

Nu s-a studiat efectul dienofil al săpunurilor respective întrucît acizii naturali folosiți au caracter saturat, iar acizii grași sintetici din care s-au preparat săpunurile metalice au un caracter slab nesaturat (indice de iod 15—20).

În concluzie s-a stabilit:

— Săpunurile de plumb din acizi grași sintetici au o stabilitate termică superioară PVC, datorită

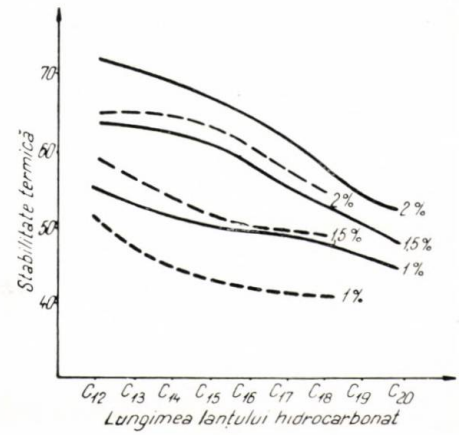


Fig. 1. Variația stabilității termice a PVC dur, funcție de lungimea lanțului hidrocarbonat al săpunului de plumb: —— acizi grași naturali; —·—·— acizi grași sintetici.

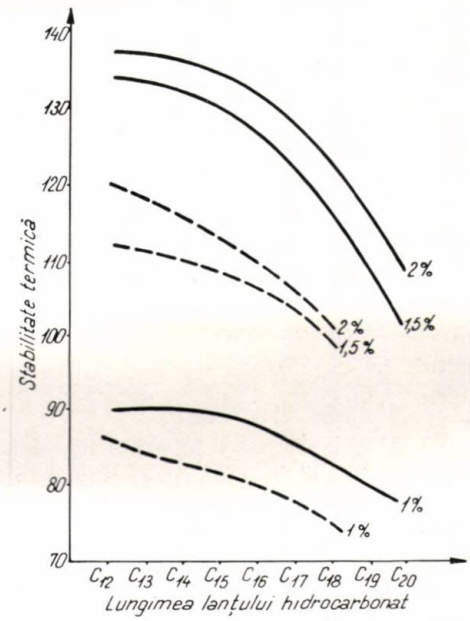


Fig. 2. Variația stabilității termice a PVC plastifiat, funcție de lungimea lanțului hidrocarbonat al săpunului de plumb: —— acizi grași naturali; —·—·— acizi grași sintetici.

efectului sinergetic produs cu substanțele nesaponificabile care acționează ca acceptor de HCl.

— Stabilitatea termică a policlorurii de vinil (dure sau plastifiate) variază invers proporțional cu lungimea lanțului hidrocarbonat al săpunului.

Bibliografie

1. Chevassus, F. și De Broutelles R. La stabilisation des clorures de polyvinyle, Edit. Amphora, Paris, 1957.
2. Velea, I., Klang M., Wexler, T. și Cornilescu, D. Contribuții la stabilizarea polimerilor vinilici. Nota I. În: Rev. Chim., nr. 7, 1965, p. 285.
3. Mihail, R. și Goldenberg, N. Prelucrarea materialelor plastice. București, Editura tehnică, 1964.
4. Neniţescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică I, București, Editura tehnică, 1956, p. 339, 543.

Edith Paltin și Voichița Vîtcă

ANTIOXIDANȚI DIN GRUPA FENOLILOR ALCHILAȚI

Utilizarea fracțiunii C_4 (butan-butene) la alchilarea *p*-crezolului

Unii compuși organici, și în special macromoleculele sintetice și naturale, în condiții de prelucrare și exploatare suferă degradări caracterizate printr-o pierdere a proprietăților inițiale și, în cele din urmă, chiar o distrugere a produselor ca atare.

Aceste degradări provenite în mare parte prin acțiunea oxigenului atmosferic sînt transformări fizico-chimice care rezultă în urma unor complexe de reacții. Inițierea acestor reacții poate fi cauzată de căldură, lumină sau alți agenți externi.

În esență este vorba de fenomene de oxidare care duc la formări de duble legături sau grupe carbonil grefate pe lanțul macromolecular. Se pot produce și scindări ale catenelor sau ciclizări ale acestora; de exemplu în cazul cauciucului acesta își păstrează greutățile moleculare inițiale, pierzîndu-și totuși treptat proprietățile elastomere.

Efectele de oxidare pot fi întîrziate sau ameliorate prin adăugarea unor substanțe denumite prin funcția lor principală antioxidanți.

Antioxidanții, frînînd sau încetinind procesele chimice, conservă un timp mai îndelungat proprietățile polimerilor, deci și calitatea produselor finite.

Utilizarea în proporție tot mai mare a materialelor plastice în tehnică, în construcții, ca de exemplu a polietilenei la cabluri submarine, necesită garantarea unei vieți foarte lungi a polimerului, înainte ca oxidarea să poată afecta proprietățile mecanice și electrice necesare în exploatare.

Polimerii și copolimerii butadienei își modifică caracteristicile prin păstrare la aer; mai întîi se înmoaie, apoi se întăresc, devenind fragili și casanți. Proprietățile cauciucului se pierd chiar la temperatura normală.

Operația de stabilizare, înglobarea substanțelor antioxidante în macromolecule se realizează în procesul prelucrării termice sau chiar în stadiul de latex al polimerilor și copolimerilor.

Despre funcțiile antioxidanților, mecanismul de oxidare și mecanismele de inhibare realizate de aceștia, sînt numeroase studii și cercetări pe plan mondial. S-au dovedit corespunzătoare numeroase clase de compuși chimici; în cazul cauciucului — aminele aromatice — au o eficiență deosebită.

Studii ulterioare au avut ca scop utilizarea unor antioxidanți care să conserve timp mai îndelungat proprietățile inițiale ale cauciucurilor, fără însă să ducă la închiderea la culoare a acestora, sau la pătarea lor, mai ales în cazul produselor fără negru de fum și care urmează să fie de culori foarte deschise sau albe. Astfel se menționează articole medicale, farmaceutice, jucării și alte produse tehnice sau de larg consum.

Înlocuirea parțială a antioxidanților din clasa aminelor de mare eficacitate s-a realizat în prelucrarea cauciucului cu substituenți din altă grupă chimică, respectiv fenolii alchilați. În cercetarea pentru stabilizarea termică a poliolefinelor și pînă în prezent compușii din această grupă, singuri sau în amestecuri sinergetice, sînt dintre cei mai indicați în literatura de specialitate [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Pentru stabilizarea poliolefinelor, a cauciucului natural și sintetic, a produselor petroliere (olefine, benzine, uleiuri speciale), a produselor alimentare etc., literatura de specialitate recomandă un produs din această grupă: 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol. Acest produs se poate obține prin alchilarea catalitică a *p*-crezolului cu *i*-butena, în fază lichidă.

Catalizatorii de alchilare cei mai folosiți în industrie sînt acidul sulfuric sau silice-alumină. S-a propus, de asemenea, utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni de tip cationic.

Procedeele de alchilare catalizate de silice-alumină sînt mai dificile din punct de vedere tehnico-economic, cer condiții severe de lucru: presiune (17—18 atm) și temperaturi (125—130°C) mai ridicate.

Obținerea 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezolului se poate realiza industrial și din produse tehnice de o puritate mai mult sau mai puțin avansată. Sînt indicate procedee pe bază de un amestec de crezoli *meta-para* și de la o fracțiune de hidrocarburi butan-butene, denumită fracțiune C_4, în a cărei compoziție intră *i*-butena, în proporție variind între 8 și 18%, în medie circa 14%.

Utilizarea anumitor materii prime, precum și purificarea produsului finit depind de cerința de puritate. De aceea în practică se cunosc mai multe tipuri de *p*-crezol alchilat (Topanol O, Topanol OC etc.), după cum sînt indicați pentru prelucrarea polietilenei,

cauciucului și petrolului sau la stabilizarea uleiurilor vegetale.

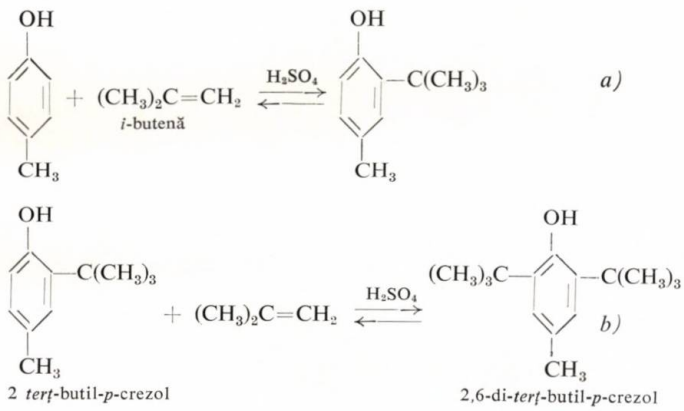
În lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute la studierea unei tehnologii de fabricație prin alchilarea *p*-crezolului în cataliză acidă.

S-au urmărit două obiective principale:

— studiul unor condiții de reacție pentru condensarea *p*-crezolului cu o fracțiune C_4 provenită din cracarea termică a unor produse petroliere; aceste condiții trebuie să permită o reacție selectivă cu *i*-butena din amestec, cu o conversie maximă în 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol;

— elaborarea unui control analitic pe parcursul reacției pentru definitivarea parametrilor tehnologici și caracterizarea produsului finit.

Alchilarea *p*-crezolului cu *i*-butena are loc conform reacțiilor:



Din sinteză rezultă un amestec de mono- și dialchil-*p*-crezol, proporția lor fiind funcție de condițiile de reacție.

Reacțiile secundare care însoțesc procesul de alchilare în prezența acidului sulfuric drept catalizator sînt: sulfonarea *p*-crezolului, sulfatarea olefinei cu formarea de mono- și dialchilsulfați, alchilfenoli sulfatați etc., și cu posibilitatea intrării în reacția de alchilare a tuturor butenelor izomere.

Alchilarea cu apariția pe parcurs a diferiților produși secundari s-a urmărit cromatografic pentru toate fazele procesului.

Partea experimentală

Pentru prepararea unui crezol alchilat de puritate foarte mare și pentru stabilirea condițiilor de reacție corespunzătoare, condensarea s-a realizat cu *p*-crezol și cu *i*-butenă de circa 99%, obținută prin deshidratarea catalitică a alcoolului *terț*-butilic. În continuare lucrările s-au efectuat folosind fracțiunea C_4 (butan-butene) provenită de la Rafinăria Brazi, a cărei compoziție medie în greutate este următoarea:

propan 2,45%
propenă 0,64%;
i-butan 23,80%;
n-butan 28,02%;
butenă-1 15,57%;
i-butenă 14,12%;
butenă-2-*trans* 10,13%;
butenă-2-*cis* 5,26%.

p-Crezolul întrebuințat, p.t. = 35—36°C, este de proveniență « Union Chimique Belge — S.A. ».

Alchilarea s-a realizat într-o instalație de laborator suficient de etanșă pentru a permite barbotarea gazului sub agitare fără pierderi necontrolabile.

Inițial se dizolvă acidul sulfuric în *p*-crezol, care în prealabil a fost introdus în reactor, în stare topită. Se încălzește amestecul de reacție la temperatura de lucru, sub agitare, și se începe admisia gazului — fracțiunea C_4 — cu un conținut de circa 14% *i*-butenă. Gazul este alimentat dintr-o butelie de tip aragaz, prevăzută cu ventil cu ac, pătrunde prin barbotor în reactor și se dispersează uniform prin întreaga masă a lichidului.

Condițiile sînt alese ținînd seamă de viteza de reacție a *i*-butenei, care este cu mult mai mare decît a celorlalte olefine din fracțiunea C_4, fapt care permite practic realizarea în cea mai mare parte a unei reacții selective.

O parte din *i*-butenă reacționează cu *p*-crezolul; ceea ce rămîne nereacționat împreună cu celelalte componente din gaz se evacuează. Debitul de gaze este măsurat la intrare și ieșire cu ajutorul unui rotametru de gaze.

Controlul reacției în timp s-a efectuat prin analize periodice (cromatografie de gaze și în strat subțire) ale gazelor și ale amestecului de reacție acid, conținînd *p*-crezol, 2-*terț*-butil-*p*-crezol, 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol și compușii secundari formați pe parcurs.

În același interval de timp s-au înregistrat debitul de gaze, temperatura amestecului de reacție, turația motorului.

Periodic s-a efectuat și analiza gazelor la intrarea și ieșirea din reactor.

Parametrii studiați au fost: cantitatea de catalizator, temperatura de reacție și debitul de gaze.

Cantitatea de catalizator

S-a alchilat 1 mol de *p*-crezol, la 60°C, cu fracțiunea C_4, debit = 24,6 l/h, sub agitare (110 rot/min), utilizîndu-se diverse proporții de acid.

Influența proporției de acid

Cu creșterea cantității de acid reacțiile secundare care au loc sînt mult mai intense. Practic, deși timpul

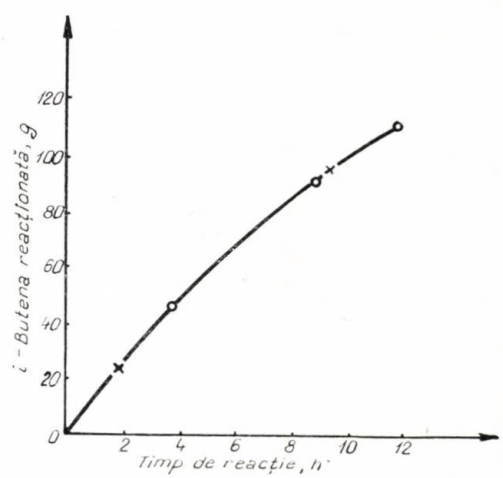


Fig. 1. Influența proporției de H_2SO_4, %, asupra conversiei în *i*-butenă:
× = 5; o = 7,5.

Tabela 1

t, °C	*i*-Butenă reacționată după număr de ore, g											
	3	6	7	8	10	11	12	12,5	14	15	16,5	17
40	22	—	55	—	—	—	—	88	—	—	109	—
60	30	—	60	—	—	87	—	—	—	105	—	111
80	—	52,5	—	65	78	—	89	—	100	106	—	108

de reacție este același cînd se utilizează 5, respectiv 7,5% acid sulfuric față de *p*-crezol, la experiențele efectuate cu 7,5% acid sulfuric au apărut compuși secundari de reacție, pe cînd la cele cu 5% acid sulfuric aceștia nu apar decît în proporții foarte reduse.

Temperatura de reacție

Se alchilează raporturi molare: *p*-crezol/H_2SO_4 = 1/0,058 cu fracțiune C_4, debit = 21,7 l/h, sub agitare (110 rot/min) la diferite temperaturi, conform tabelei 1.

Se consideră optimă temperatura de 60°C, temperatură la care practic reacționează numai *i*-butena și nu se formează aproape deloc produși secundari de reacție (fig. 2).

Din analiza cromatografică, în condițiile cercetate la 60, respectiv 80°C, în faza de alchilare apar în produsele de reacție compușii indicați în tabelele 2 și 3.

Dacă ne referim la conversia în produs dialchilat (2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol), apare ca temperatură optimă 60°C.

Debit de gaz — timp de reacție

Debitul de gaz ales depinde de o serie de factori, cum sînt asigurarea unui consum mediu orar de *i*-butenă cît mai mare, de condițiile reacției și, în limita

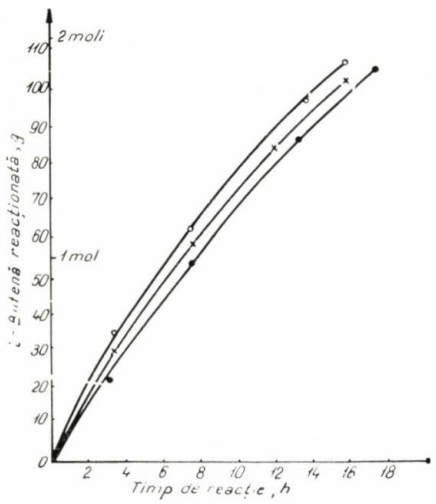


Fig. 2. Influența temperaturii de reacție asupra alchilării:

t°C: • — 40; × — 60; ○ — 80.

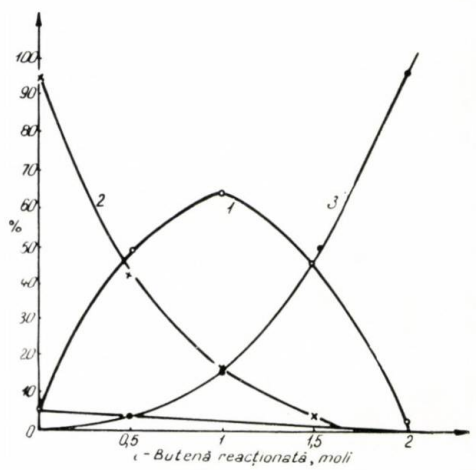


Fig. 3. Conversia funcție de *i*-butenă reacționată la 60°C:

1 — 2, *terț*-butil-*p*-crezol; *2* — *p*-crezol; *3* — 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol.

Tabela 2

COMPONENȚA AMESTECULUI DE REACȚIE LA 60°C

Component, %	moli *i*-butenă reacționată (din fracțiunea C_4)				
	0	0,5	1,0	1,5	2
p-Crezol	95	42,0	16,0	4	0,00
2-*terț*-butil-*p*-crezol	0	49,5	64,0	45	1,36
2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol	0	4,0	16,0	48	96,00
H_2SO_4	5	—	—	—	0,70

Tabela 3

COMPONENȚA AMESTECULUI DE REACȚIE LA 80°C

Component, %	moli *i*-butenă reacționată (din fracțiunea C_4)				
	0	0,5	1	1,5	2
p-Crezol	95	21,0	1,0	0	0,0
2-*terț*-butil-*p*-crezol	0	70,5	78,5	63	1,6
2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol	0	5,0	16,5	34	86,0
H_2SO_4	5	—	—	—	0,5

Tabela 4

Debitul fracțiunii C_4, l/h	Concentrația fracțiunii C_4 epuizată în *i*-butenă, %, după număr de ore de reacție													
	0	0,5	1	1,5	2,5	4	5	6	8	9	10	15	17	20
41,0	14,2	—	4,3	—	—	—	—	3,1	—	9,2	14	—	—	—
32,7	—	3,6	—	—	2,9	2,7	2,1	3,1	6,1	9	14	—	—	—
24,6	—	3,8	—	1,9	—	—	1,8	2,2	4,3	6,1	—	14	—	—
16,6	—	3,0	—	—	1,9	—	—	—	2,1	—	—	2,4	10,9	—
10,0	—	—	2,1	—	—	1,2	—	—	—	—	—	1,7	2,4	12

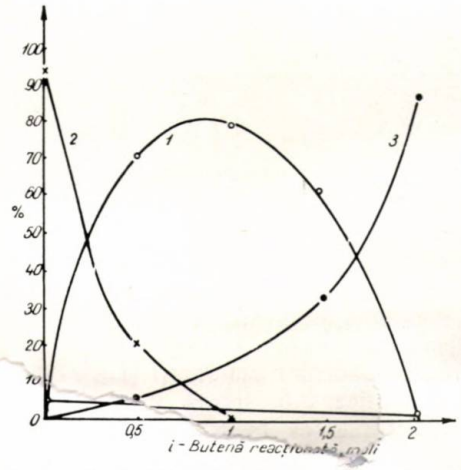


Fig. 4. Conversia funcție de *i*-butenă reacționată la 80°C:

1 — 2-*terț*-butil-*p*-crezol; *2* — *p*-crezol; *3* — 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol.

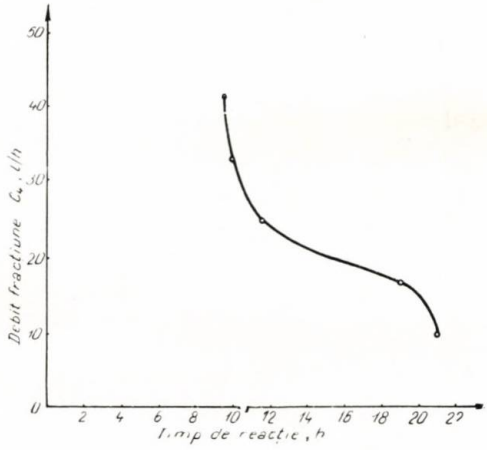


Fig. 5. Influența debitului de fracțiune C_4 asupra timpului de reacție.

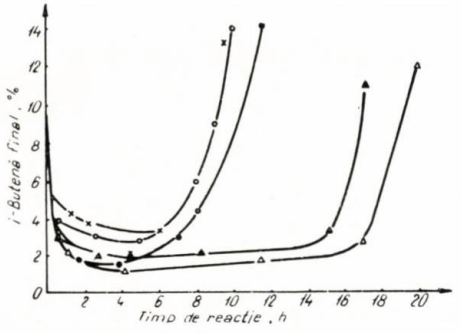


Fig. 6. Variația concentrației fracțiunii C_4 epuizată în *i*-butenă, funcție de debitul de gaz și timpul de reacție; debitul de gaz, l/h:

× — 41,0; o — 33,7; • — 24,6; ▲ — 16,6; Δ — 10,0.

impusă, de *i*-butena în gazul de ieșire (3%). Hotărîtoare este și formarea unui procent cît mai mic de produși secundari de reacție.

Alchilînd proporții molare: *p*-crezol/H_2SO_4 = 1/0,058 la 60°C, sub agitare (110 rot/minut) cu fracțiunea C_4, utilizînd diferite debite de fracțiune C_4, consumul de *i*-butenă crește cu creșterea debitului de gaze conform analizei cromatografice a produselor de reacție.

Timpul de reacție este determinat de debitul de gaze. În figura 5 este redată variația timpului de reacție (timp necesar reacționării a 2 moli *i*-butenă/1 mol *p*-crezol), funcție de debitul de fracțiune C_4.

Fracțiune C_4 epuizată în *i*-butenă

În condițiile de lucru arătate consumul de *i*-butenă din fracțiunea C_4 variază funcție de debitul utilizat.

Concentrația fracțiunii C_4 epuizată în *i*-butenă variază cu debitul de fracțiune C_4 utilizat. La un debit de gaze mai mare timpul de reacție este mai scurt, iar concentrația în *i*-butenă a fracțiunii C_4 epuizate este mai mare. La un debit mai mic aceasta este mai mică, iar timpul de alchilare este mai lung.

Concluzii

Din experiențele efectuate în cadrul studiului s-au stabilit condițiile de sinteză a 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezolului prin alchilarea *p*-crezolului în prezență de catalizator acid mineral cu o fracțiune de gaze din industria de prelucrare a petrolului, C_4 (butan-butene), care conține 14% *i*-butenă. În produsul final al reacției s-a determinat 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol în concentrație de 93—96%.

Studiul va continua pe linia obținerii unui produs cît mai lipsit de produși secundari de reacție.

Bibliografie

1. Levin, P. I. În: Plast. massi, nr. 7, iul. 1960, p. 9—15.
2. James, M. M., Wolf, Fr. D. și colab. În: Brevet francez 1245606, 1960.
3. Wasson, J. și colab. În: Ind. Eng. Chem., 45, 1953, p. 17.
4. *** Monsanto Chem. Co. În: Brevet englez 876443, 1958.
5. Penketh, C.E. În: J. Appl. Chem., nr. 7, iul. 1957, p. 512.
6. Hecker, M.M.A.C. și colab. În: Brevet francez 1239496, 1960.

Ala Nicolescu, Maria Gruia și I. V. Nicolescu

ALUMINA ACTIVĂ — SUPORT PENTRU CATALIZATORI

Fabricarea catalizatorilor industriali utilizează cantități importante de materiale care au rol de suport.

Se apreciază, în general, că suportul constituie o componentă necesară și are un rol important în definirea proprietăților finale ale catalizatorilor, care se manifestă în principal prin aceea că:

— realizează dispersarea fazei active a catalizatorului;

— asigură o dimensiune caracteristică microcristalelor fazei active;

— împiedică în mare măsură apariția proceselor de dezactivare care se pot produce ca urmare a fenomenelor de sinterizare sau de recristalizare;

— asigură catalizatorului o rezistență mecanică și termică crescută;

— mărește rezistența catalizatorului la otrăvire chimică;

— formează uneori compoziții de fază specifice.

După unele păreri și date experimentale, suportul are în unele cazuri și o contribuție efectivă la desfășurarea reacțiilor chimice care se petrec în prezența catalizatorilor solizi.

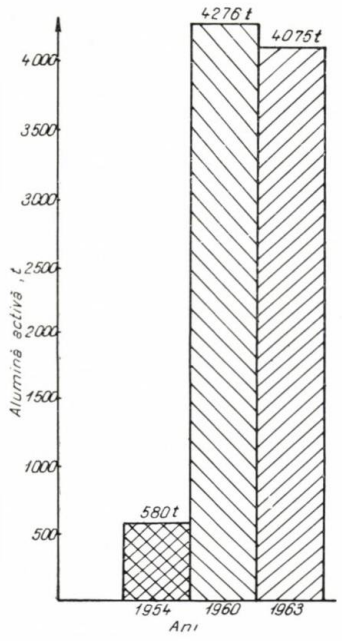


Fig. 1. Creșterea producției de alumină activă, suport pentru catalizatorul de reformare, pe plan mondial.

Criteriile pentru alegerea unui suport adecvat sînt destul de variate. În general, însă, se ține seamă de structura sa amorfă sau cristalină, de compoziția chimică, precum și de o serie de caracteristici, ca porozitate, suprafață specifică, dimensiunea și repartiția porilor, rezistență termică, rezistență mecanică, caracter de semiconductor *n* sau *p* etc.

Numărul suporților cunoscuți și întrebuințați în reacțiile catalitice este foarte mare, de exemplu: materiale naturale ca bentonita, caolinul, bauxita, piatra ponce, azbestul, sau materiale sintetice, cum sînt unii oxizi metalici greu reductibili: alumina, bioxidul de siliciu, oxidul de magneziu, bioxidul de titan, oxidul de zinc sau silice-alumina, cărbunele activ etc.

Dintre materialele enumerate, un loc de seamă îl ocupă alumina, care este suportul catalitic cel mai important. Se pot menționa cîțiva catalizatori care se utilizează în procese catalitice de mare tonaj și care au drept suport alumina activă:

— catalizatorul de Cr_2O_3-Al_2O_3 utilizat la dehidrogenarea butanului în butene, în tehnologia fabricării cauciucului sintetic;

— catalizatorul Pt-Al_2O_3, utilizat în procesul de reformare a benzinelor;

— catalizatorii pe bază de Ni-Al_2O_3, utilizați la conversia metanului, hidrogenerea fenolului, a benzenului etc.;

— catalizatorul de SiO_2-Al_2O_3, utilizat la cracarea catalitică a fracțiunilor petroliere grele etc.

În compoziția catalizatorilor cu suport de alumină, aceasta are ponderea cea mai mare; ea constituie circa 70% în greutate în cazul fabricării catalizatorilor pentru dehidrogenarea butanului și 99,4—99,7% în greutate, din catalizatorii de reformare.

Alumina catalitic activă se mai utilizează și ca atare drept catalizator în procesele de deshidratare a alcoolilor, cît și în unele procese de izomerizare.

De aceea, paralel cu dezvoltarea vertiginoasă a industriei chimice, în general, și a proceselor catalitice, în special, pe plan mondial s-a înregistrat o creștere importantă a producției de alumină catalitic activă. Astfel, în figura 1 se redă dinamica creșterii producției mondiale de alumină utilizată numai ca suport pentru catalizatorii de platină, folosiți în procesele de reformare a benzinelor.

Mai trebuie menționat și faptul că din punct de vedere teoretic cît și experimental, nu sînt pe deplin clarificate relațiile dintre proprietățile fizice, chi-

mice, geneza și activitatea catalitică reală a aluminelor.

Aceasta ne-a determinat să întreprindem o serie de cercetări în acest domeniu și îndeosebi asupra corelației dintre proprietățile fizico-chimice, condițiile de preparare și activitatea aluminei în reacții specifice.

Considerații asupra preparării aluminelor catalitic active

Sînt cunoscute în practică și sînt descrise în literatura de specialitate și mai ales în literatura de brevete un număr mare de metode și procedee pentru prepararea aluminelor catalitic active, cu puritați diferite, structuri caracteristice și, de asemenea, cu activități specifice unor procese chimice determinate.

Independent însă de variantele utilizate, în esență prepararea aluminelor active cuprinde două etape distincte:

I. Prepararea hidroxizilor de aluminiu.

II. Transformarea hidroxizilor în oxizi.

Fiecare dintre aceste două etape are un rol esențial în formarea aluminelor cu structuri și texturi dorite și care imprimă catalizatorului activitatea și selectivitatea specifică. De asemenea, asigură reproductibilitatea preparării unui tip caracteristic de alumină.

Operația utilizată la prepararea hidroxidului de aluminiu este, de obicei, precipitarea lui din săruri solubile de aluminiu, într-un domeniu larg de *p*H, determinat de produsul de solubilitate al hidroxidului. De exemplu, produsul de solubilitate al $Al(OH)_3$ în domeniul de *p*H de 3,8—9,7 este: $[Al^{3+}]\,[OH^-]^3 = 10^{-32,7}$.

La precipitarea hidroxizilor mai trebuie considerat și caracterul amfoter al acestuia determinat de faptul că atracția dintre metal și oxigen este aproximativ compensată de atracția dintre oxigen și hidrogen:

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^- \text{ (ionizare bazică)}$$

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons AlO_2^- + H_3O^+ \text{ (ionizare acidă)}$$

Procedeul de obținere a aluminei se alege întotdeauna în funcție de catalizatorul pentru care se prepară suportul de alumină. Este necesar să plecăm, deci, de la un anumit tip de hidroxid de aluminiu, ca apoi prin transformarea acestuia să ajungem la o alumină cu structură și textură dorită, cu o anumită activitate și selectivitate catalitică.

Considerăm util ca înainte de a face o prezentare a metodelor practice de preparare a hidroxizilor de aluminiu (etapa principală în tehnica de fabricare a aluminelor catalitice) să ne ocupăm de unele aspecte care definesc structura și textura acestor hidroxizi.

Hidroxizii de aluminiu

Se cunosc mai mulți hidroxizi de aluminiu, puși în evidență și caracterizați prin cercetări efectuate cu raze X. În figura 2 se redă schematic o clasificare

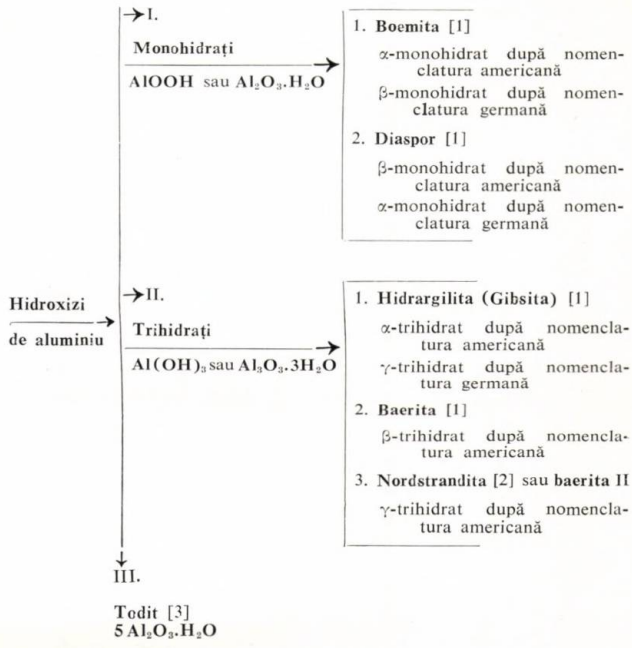


Fig. 2. Clasificarea hidroxizilor de alumină grupați după raportul Al_2O_3/H_2O.

a hidroxizilor de aluminiu grupați după raportul Al_2O_3/H_2O în: monohidrați, trihidrați și todit.

Ca o remarcă generală se semnalează că diasporul este singura formă de hidroxid de aluminiu care nu a putut fi obținută sintetic decît prin însămînțarea mediilor cu acest mineral, în schimb nordstrandita și toditul s-au preparat numai pe cale sintetică.

Modul de obținere a hidroxizilor de aluminiu, reproductibilitatea preparării și tranziția unei varietăți în alta sînt dependente de mulți factori, ca: concentrația soluțiilor, agitarea, timpul de maturizare și îndeosebi natura mediului de precipitare — acid sau alcalin — cît și de valoarea *p*H-ului final.

În figura 3 se prezintă o schemă de principiu, cu indicarea diferiților hidroxizi de aluminiu obținuți prin precipitare, plecînd de la o sare de aluminiu solubilă, în raport cu *p*H-ul mediului și cu caracterizarea genetică a gelului de hidroxid.

Efectuînd precipitarea în mediu acid, la *p*H <7, se obține un gel amorf, impurificat cu anioni, iar cînd se lucrează în mediu alcalin, la *p*H >7, se obține tot un gel amorf, dar de data aceasta impurificat cu cationi. Evoluția gelurilor amorfe prin îmbătrînire este favorizată de anioni în mediu acid și de cationi în mediu alcalin. De asemenea, gelurile obținute în medii acide sînt impure (anionii adsorbiți chiar prin spălări extrem de riguroase nu pot fi total eliminați), pe cînd cele obținute în medii alcaline se pot purifica mult mai ușor [4, 5]. Ca o consecință a acestui fapt, cercetările au fost axate pe influența diverșilor factori în domeniul de *p*H alcalin asupra formelor de hidroxid de aluminiu care apar.

Precipitarea în mediu alcalin, la un *p*H mai ridicat, ~ 9, cu îndepărtarea imediată a mediului, conduce la un gel pur, dar care nu este complet amorf. Diagrama sa de raze X prezintă analogie cu α-monohidratul (boemita), deoarece prezintă elemente de rețea ale acesteia și a fost denumit pseudo-boemită [6, 7].

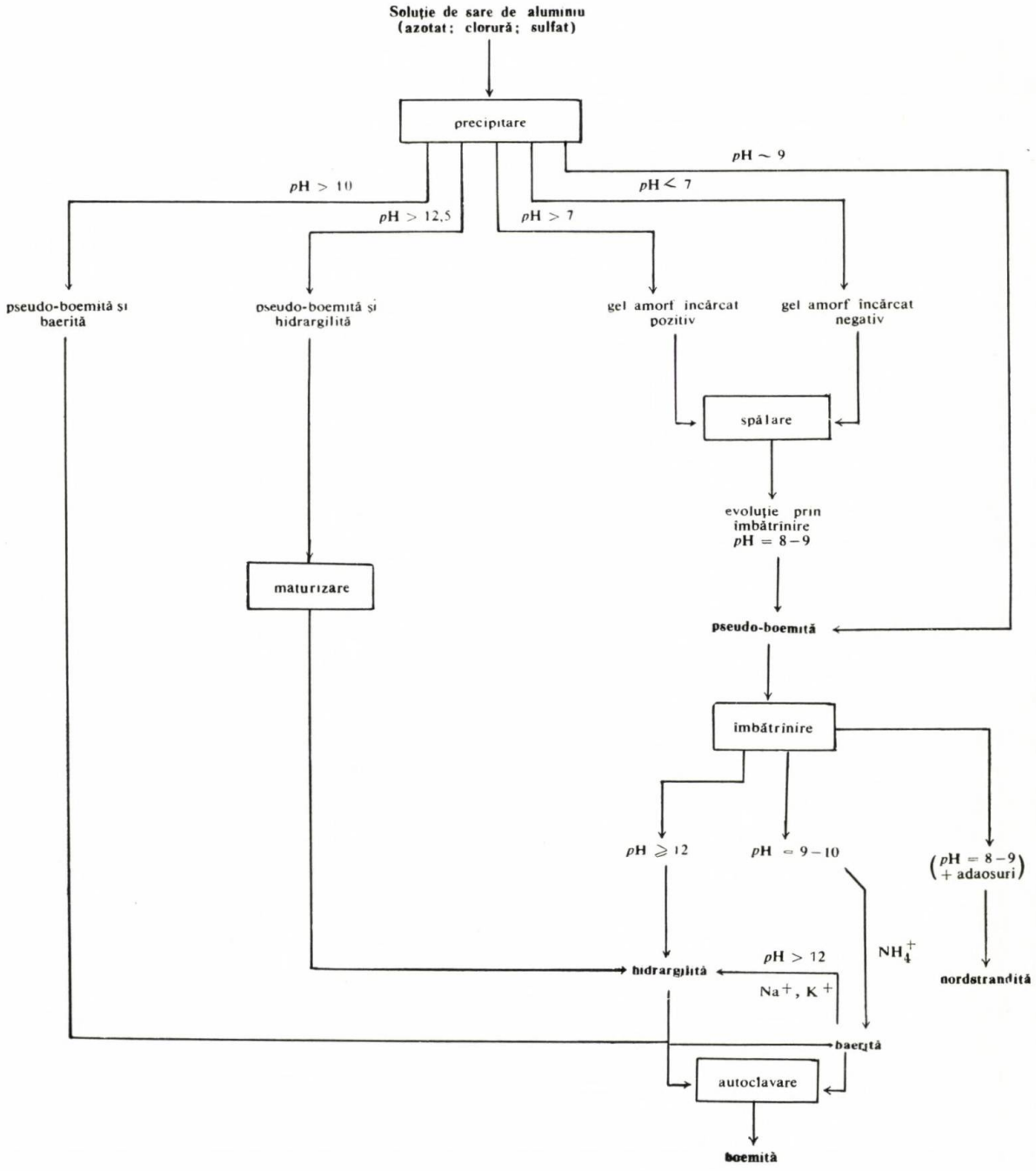


Fig. 3. Schema de principiu pentru obținerea hidroxizilor de aluminiu în raport cu *p*H-ul mediului și cu caracterizarea genetică a gelului de hidroxid.

Urmărind schema (fig. 3) se observă că ridicarea *p*H-ului mediului, peste 10, determină obținerea unui amestec de pseudo-boemită și baerită (β-trihidrat), în timp ce la un *p*H > 12, alături de pseudo-boemită și baerită apare și α-trihidratul (hidrargilita). În sfîrșit, prin procese de îmbătrînire, în funcție de *p*H-ul mediului sau de natura ionilor prezenți, pseudo-boemita suferă un proces de rearanjare în rețeaua cristalină, trecînd în hidrargilită, baerită sau nordstrandită. Astfel, prezența ionilor NH_4^+ și un domeniu de *p*H în intervalul 9—10 favorizează formarea baeritei, pe cînd ionii de Na^+ sau K^+ și un *p*H mai ridicat — peste 12 — provoacă transformarea în α-trihidrat (hidrargilită). Îmbătrînirea la un *p*H alcalin (8—9) în prezența alchilendiaminelor determină obținerea nordstranditei, care este de fapt o baerită cu o rețea puternic distorsionată [8]. Aceasta se mai poate obține prin îmbătrînirea precipitatului la un *p*H > 10 în prezența ionilor NH_4^+ [7].

Accelerarea vitezelor de transformare a hidroxizilor se produce prin ridicarea temperaturii mediului în care se face precipitarea. Dezvoltarea suprafeței

specifice a hidroxizilor de aluminiu este legată tot de procesul de îmbătrînire și în general prezintă un maxim în funcție de timp [9, 10].

Studiile din literatura de specialitate arată că nu se pot stabili relații simple între *p*H, prezența ionilor străini și proprietățile texturale ale aluminelor, deoarece în cursul preparării mai intervin și alți factori care își exercită influența, ca de exemplu: concentrația soluțiilor de reactivi, temperatura de lucru, condițiile de spălare a precipitatului, timpul de maturizare, condițiile de uscare și de calcinare etc.

În unele cazuri, prin menținerea gelului de hidroxid de aluminiu în mediu apos un timp determinat, rezultă un amestec de baerită și pseudo-boemită. Proprietățile amestecului sînt redate în tabela 1. O anumită structură predominantă în amestec modifică suprafața specifică a produsului.

Tabela 1

GELURI CONȚINÎND BAERITĂ ȘI PSEUDO-BOEMITĂ [6]

Baerită, %	Suprafață specifică, m^2/g	Suprafață specifică raportată la pseudo-boemită, m^2/g	H_2O/Al_2O_3 raport molar
32	185	272	—
45	150	272	—
56	132	300	2,42
65	97	277	2,58
75	88	352	2,68

Prin precipitarea rapidă a gelului la *p*H~7 și maturizare, se obțin de obicei compoziții cu concentrații variabile de baerită, care au o suprafață specifică redusă, sub 100 m^2/g, și cu raportul Al_2O_3/H_2O aproape de 3. Gelurile amorfe pure, care rezultă la *p*H alcalin, se pot transforma în pseudo-boemită prin diverse tratamente [6], după cum reiese din tabela 2. În același timp se modifică și proprietățile texturale ale hidroxidului. Volumul mediu de pori al probelor din tabela 2 variază de la 0,20 cm^3/g pentru gelul amorf la 0,39 cm^3/g pentru pseudo-boemită. Structura definită de pseudo-boemită modifică esențial suprafața specifică, de la 160—170 la 325—345 m^2/g. R. Tertian și D. Papée [11] au studiat proprietățile particulare ale pseudo-boemitei și transformarea

Tabela 2

TRANSFORMAREA GELULUI AMORF ÎN GEL DE PSEUDO-BOEMITĂ [6]

Probă	Tratament	Suprafață specifică, m^2/g	H_2O/Al_2O_3	Structură raze X	Volum pori, cm^3/g
A	Gel uscat la vid și 25°C	170	3,3	amorf	0,20
B	Gel uscat la aer și 110°C	335	1,7	pseudo-boemită	0,30
C	Proba A tratată: vid și 100°C	160	1,8	amorf	0,24
D	Proba A tratată: aer și 110°C	325	2,0	pseudo-boemită	0,26
E	Proba C tratată: apă și 110°C	345	1,8	pseudo-boemită	0,39

acesteia în boemită, în autoclavă, la temperaturi cuprinse între 180 și 300°C. Se arată scăderea suprafeței specifice de la 308 m^2/g (pseudo-boemita inițială) la 40 m^2/g, după tratamentul în autoclavă timp de 48 ore la 300°C, comparativ cu o boemită-martor, cu o structură netă cristalină, care avea o suprafață de 4 m^2/g.

Din cele arătate rezultă dificultățile care apar în practica preparării gelurilor de hidroxizi de aluminiu stabile și cu structuri definite.

Transformarea prin calcinare a hidroxizilor de aluminiu în oxizi

Un alt aspect al problemei aluminelor active se referă la transformările pe care le suferă hidroxizii de aluminiu în procesul de calcinare, ceea ce constituie etapa a II-a în practica de fabricare a aluminelor catalitice.

Prin studii de difracție de raze X ale produșilor care suferă calcinări la temperaturi de pînă la 1 200°C, diferiți autori [12, 13] au semnalat existența a mai multor forme polimorfe de alumină. Acestea sînt: alfa alumina, termenul final de calcinare (corindonul) și alte șase forme denumite: gama, delta, eta, teta, kapa, hi. În cercetările autorilor francezi se semnalează încă două varietăți pe care ei le notează kapa′ și delta-1.

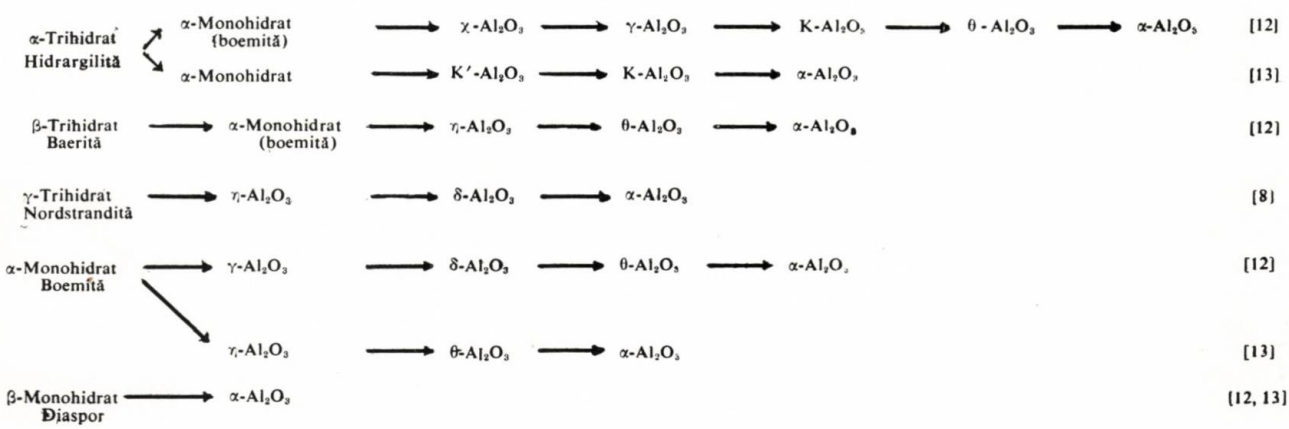


Fig. 4. Transformări de fază.

Secvența transformărilor, redată schematic în figura 4, diferă după modul cum se face încălzirea la temperaturi succesive sau nu, și depinde foarte mult de structura hidroxidului de aluminiu inițial.

Între diverșii cercetători care au studiat în amănunt această problemă există unele controverse cu privire la formarea unor faze intermediare. Toți au ajuns însă la concluzia că faza finală este alfa alumina.

Din punct de vedere catalitic, pînă în prezent se cunoaște că modificațiile eta și gama sînt active, celelalte forme de tranziție nefiind studiate.

După cum se observă din schema redată în figura 4, eta alumina poate fi obținută fie plecînd de la baerită, fie de la nordstrandită. Gama alumina pură se obține plecînd de la boemită, dar poate fi obținută de asemenea plecînd de la hidrargilită, dacă în timpul încălzirii se creează condiții hidrotermale.

Din punct de vedere cristalografic atît eta alumina cît și cea gama au rețele tetragonale spinelice deformate, deosebindu-se însă structural, deoarece caracterul tetragonal al eta aluminei este mai slab. Modelele lor de difracție de raze X sînt foarte apropiate (eta alumina are linii cu intensități mai slabe) și deseori sînt greu de deosebit [14, 15]. Succesiunea stărilor de tranziție metastabile care apar la calcinarea hidroxizilor de aluminiu a fost, de asemenea, pusă în evidență de diverși cercetători, iar recent și prin cercetări termografice de A. Bielanski și colaboratorii [16].

Proprietățile fizice ale aluminelor obținute în cursul calcinării, în diverse condiții de temperatură, evoluează paralel cu modificările survenite în rețeaua cristalină [13, 17]. Readsorbția de apă descrește progresiv pe măsură ce transformările de fază evoluează spre α-Al_2O_3, în timp ce densitatea absolută și indicele de refracție cresc și tind spre valori-limită caracteristice, după cum se observă din datele redate în tabela 3. În această tabelă s-au notat atît proprietățile fizice ale hidroxizilor, cît și sistemul de cristalizare.

Tabela 3

PROPRIETĂȚILE TIPURILOR DE HIDROXIZI ȘI OXIZI DE ALUMINIU

Nr.	Produsul	Forma cristalină	Densitatea, g/cm³	Indice refracție, $n_D^{20°}$
1	Hidrargilită	monoclinic și triclinic	2,42	1,56—1,58
2	Baerită	monoclinic și triclinic	2,55	1,58
3	Nordstrandită	—	—	—
			2,51	
4	Boemită	ortorombic	3,01	1,65—1,66
5	Diaspor	rombic	3,44	1,70—1,75
6	Todit	—	—	—
7	Gama alumină	cubic (spinel)	3,20	—
8	Eta alumină	cubic (spinel)	2,5—3,64	1,59—1,65
9	Delta alumină	ortorombic	3,20	—
10	Teta alumină	hexagonal	3,42—3,88	1,66—1,67
11	Kapa alumină	ortorombic	3,1—3,26	1,67—1,69
12	Kapa′ alumină	—	3,05	1,63—1,65
13	Hi alumină	hexagonal	3,0	—
14	Alfa alumină	—	>3,74	>1,74

Se remarcă că indicele de refracție, cît și densitatea eta aluminei variază în limite mai largi, comparativ cu celelalte tipuri structurale de alumină.

De asemenea prezintă interes caracterizarea fizico-chimică, făcută de autorii menționați, a eta și gama aluminelor preparate în mod special și cu o puritate avansată:

Alumina	Suprafața specifică, m²/g	Volumul total pori, cm³/g	Repartiția porilor
eta	235—245	0,32—0,33	20—40 Å = 72,0%
gama	200—210	0,34—0,35	0—40 Å = 95%

În literatura de specialitate se indică și alte valori, dar care nu concordă întotdeauna. Studiile de difracție de raze X ale aluminelor deshidratate la temperaturi de peste 600°C indică o creștere a dimensiunii cristalelor, care concordă cu o descreștere a suprafeței specifice. De multe ori se practică tratamente (activare) termice la 600°C și chiar peste această temperatură, pentru a imprima catalizatorilor o anumită stabilitate structurală, cît și rezistență mecanică și chimică.

Pe lîngă diferențierea observată din punct de vedere fizic și structural, eta și gama aluminele se mai diferențiază și prin conținutul lor în apă legată după îndepărtarea la vid (25°C) a apei adsorbite superficial.

Se apreciază că gama alumina conține 7% apă în greutate, comparativ cu 4,5% cît conține eta alumina. Acest exces de apă de 2,5% este eliminat din gama alumină la o temperatură de peste 500°C, în timp ce în cazul eta aluminei, eliminarea apei se face între 200 și 300°C. Această particularitate de a lega puternic apa moleculară pe suprafață, sau existența unor tipuri de grupări hidroxilice de suprafață cu legături tari, conferă suprafeței γ-Al_2O_3 o polaritate mai mare comparativ cu η-Al_2O_3, după cum rezultă și din lucrările lui J. H. de Boer și colaboratorii [18], Peri și Hannon [19].

Sînt interesante observațiile făcute cu ocazia cercetării activității unor catalizatori din punctul de vedere al comportării suportului de «gama» comparativ cu «eta» alumina. Astfel, Waters și colaboratorii [20], cercetînd catalizatorii de reformare (Pt-Al_2O_3) preparați din gama alumină, arată că aceștia își mențin activitatea un timp mai îndelungat, comparativ cu catalizatorii preparați din eta alumină și în general se comportă mai bine în reacția de dehidrociclizare.

Credem că aceste observații mai necesită date experimentale în completare.

În schimb, pentru reacția de izomerizare a *n*-alchenelor, eta alumina este mai activă decît gama, ceea ce ar indica un caracter acid mai puternic al eta aluminei [21].

Prepararea aluminelor active

Practica preparării aluminelor catalitic active — indiferent de metodă — include, după cum s-a arătat, două etape distincte: prepararea hidroxidului de aluminiu, de obicei sub formă de gel, și transformarea hidroxidului în oxid.

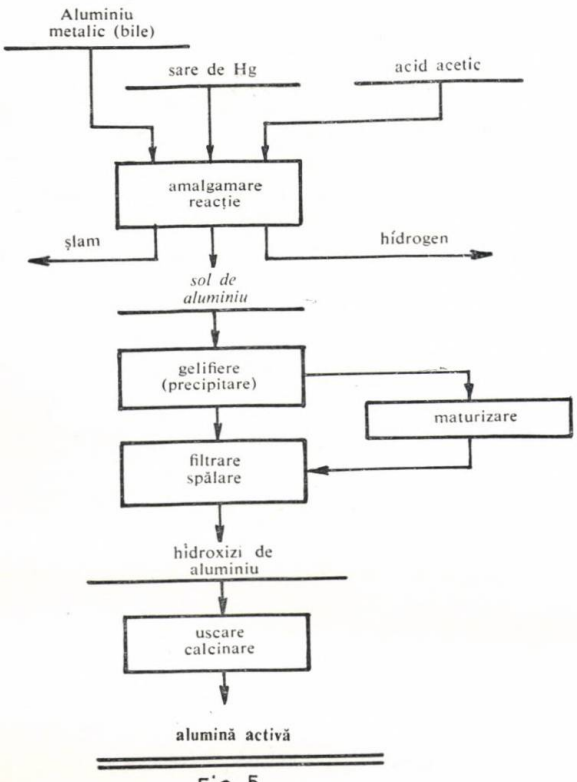


Fig. 5

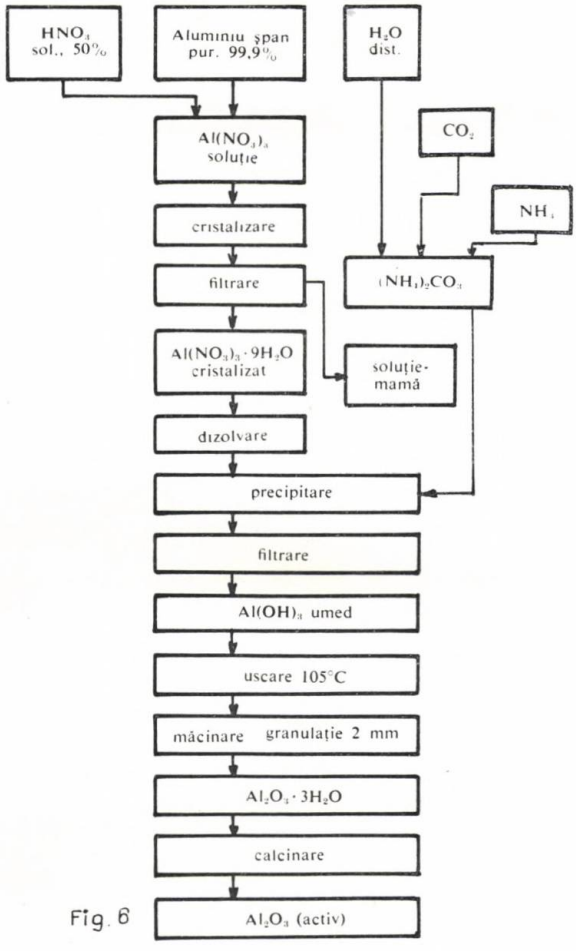


Fig. 6

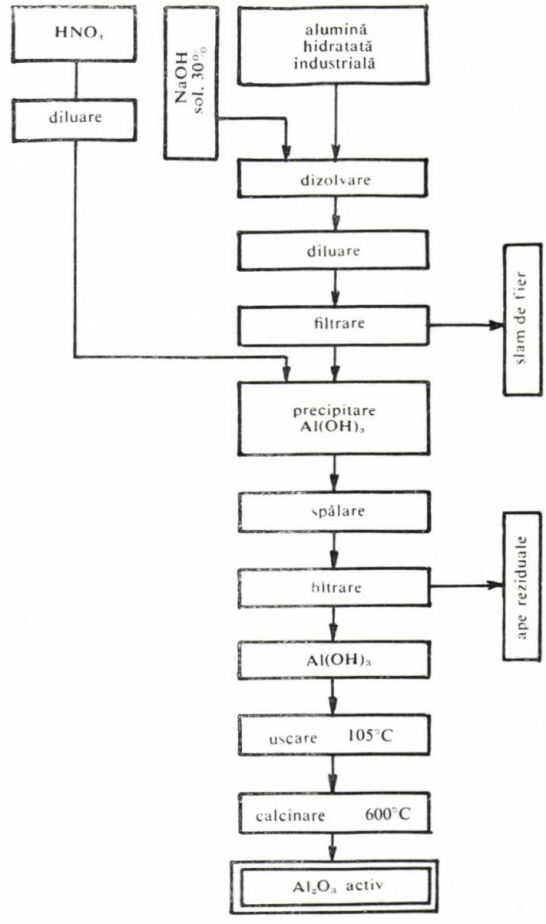


Fig. 7

Fig. 5. Schema tehnologică de principiu pentru obținerea aluminei active din aluminiu amalgamat.

Fig. 6. Fabricarea aluminei din aluminiu metalic și acid azotic.

Fig. 7. Fabricarea aluminei cu fazele mai importante de preparare

Etapa de preparare a hidroxidului este etapa hotărîtoare a procesului de formare a unei alumine cu proprietăţi catalitice specifice.

Cea de-a doua etapă, calcinarea hidroxidului în oxid, este condiţionată de temperatură şi de durata de calcinare. Aceşti parametri asigură apariţia, stabilitatea şi structura formelor de tranziţie ale aluminei, de care depind în cea mai mare măsură proprietăţile ei catalitice. Proprietăţile texturale ale aluminei pot fi şi ele modificate în funcţie de modul de calcinare, însă în limite mai restrînse. Ca o concluzie se desprinde că modul de preparare a hidroxidului de aluminiu este cheia obţinerii unei alumine cu activitate catalitică dorită.

Pentru prepararea hidroxidului de aluminiu se pot utiliza ca materii prime:

— alcoolaţii de aluminiu;
— aluminiul metalic;
— sărurile de aluminiu solubile în apă.

1. *Prepararea hidroxidului de aluminiu şi a aluminei plecînd de la alcoolaţi de aluminiu.* Prin hidroliza alcoolaţilor de aluminiu se obţin alumine de înaltă puritate. Hidroxidul intermediar obţinut în condiţiile obişnuite de hidroliză este format din baerită. Deci, în acest caz ne putem aştepta că vom obţine, prin calcinare, o eta alumină. Pentru hidroliză cel mai frecvent se utilizează metilatul şi izopropilatul de aluminiu, care în contact cu apa timp de cîteva ore formează $Al(OH)_3$ şi alcoolul respectiv:

$$Al[OCH(CH_3)_2]_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3HO-CH(CH_3)_2$$

Alcoolul se poate recupera, dar costul operaţiei limitează dezvoltarea acestui procedeu în practică.

Pentru mărirea suprafeţei specifice şi pentru modificarea dimensiunii şi volumului de pori s-au utilizat alcoolaţi cu un lanţ de 12 şi de 16 atomi de carbon. Schema tehnologică pentru prepararea acestei alumine este descrisă recent de I. Moldovan şi colaboratorii [22].

2. *Prepararea hidroxidului de aluminiu şi a aluminei plecînd de la aluminiu metalic.* Se utilizează aluminiu metalic sub formă de şpan sau bile de puritate 99,9% amalgamat şi care în contact cu apa slab acidulată se transformă într-un sol de hidroxid de aluminiu. Dacă solul se tratează cu un acid mineral se obţine o sare bazică de aluminiu. Tipul de compus cristalin care se poate separa din solul iniţial depinde de o serie de factori [23], ca de exemplu: concentraţia solului, proporţia de cationi liberi şi legaţi, temperatura de lucru, etc. Coagularea solurilor se poate realiza prin adăugarea unui electrolit (acizi, săruri, amine organice etc.). Gelurile obţinute posedă o tixotropie marcată.

În funcţie de condiţiile de lucru se pot obţine fie trihidroxizi, fie o boemită fibroasă. Prin calcinarea acestei boemite rezultă o gama alumină cu structură fibroasă [24].

O alumină preparată după o metodă principial asemănătoare (firma Cyanamid S.U.A.) şi calcinată la aproximativ 600°C are compoziţia: 5% volatile; 0,012% Fe; 0,020% Na; 0,030% Si, Cd, Cr, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn, ceea ce indică puritatea produsului. În anumite condiţii de lucru în laboratorul nostru s-a obţinut şi o eta alumină cu structură spinelică.

În figura 5 se redă o schemă tehnologică de principiu pentru obţinerea aluminei active din aluminiu amalgamat.

3. *Prepararea hidroxidului de aluminiu şi a aluminei plecînd de la săruri de aluminiu.* Sărurile de aluminiu folosite trebuie să fie pure şi pot fi obţinute:

a) din şpan de aluminiu de puritate 99,9%;
b) din oxid de aluminiu hidratat tehnic.

În ambele cazuri se poate ajunge la alumine active pe două căi: transformarea şpanului sau a oxidului de aluminiu hidratat în săruri de aluminiu; transformarea acestora în aluminaţii corespunzători.

Obţinerea tipului de hidroxid de aluminiu plecînd de la săruri, ca azotat, cloruri, sulfat, este un proces complicat, care depinde de foarte mulţi factori, aşa cum s-a arătat în schema din figura 3. De cele mai multe ori pentru obţinerea hidroxidului de aluminiu se utilizează soluţii de azotat de aluminiu, iar ca agenţi de precipitare hidroxidul sau carbonatul de amoniu.

După o variantă, azotatul de aluminiu se prepară din aluminiu metalic şpan de mare puritate, care este tratat cu acid azotic diluat, iar azotatul de aluminiu rezultat sub formă cristalizată este separat. Din soluţia de azotat de aluminiu se precipită apoi hidroxidul de aluminiu:

$$Al + 3HNO_3 \longrightarrow Al(NO_3)_3 + 3/2H_2$$
$$2Al(NO_3)_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Al(OH)_3 + 6NH_4NO_3 + 3CO_2$$

sau:

$$Al(NO_3)_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4NO_3$$

În mod similar, obţinerea hidroxidului de aluminiu se poate face plecînd de la alte săruri, de pildă cloruri sau sulfaţi, cînd au loc reacţiile:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

sau:

$$AlCl_3 + KOH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3KCl$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$$

sau:

$$3Al_2(SO_4)_3 + 18NH_4OH \longrightarrow 6Al(OH)_3 + 9(NH_4)_2SO_4$$

Hidroxidul de aluminiu poate fi obţinut, după cum s-a menţionat, şi prin precipitare din soluţii de aluminat de potasiu. În acest caz rezultă de obicei hidrargilita, din cauză că se lucrează în mediu de *p*H ridicat şi în prezenţă de ioni de K^+.

Aluminatul de potasiu pur se poate obţine prin tratarea şpanului de aluminiu cu o soluţie de KOH. Din soluţia de aluminat se precipită hidroxidul de aluminiu cu acid azotic diluat sau cu bioxid de carbon:

$$2Al + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow 2KAlO_2 + 3H_2$$
$$KAlO_2 + HNO_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + KNO_3$$

sau:

$$KAlO_2 + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + K_2CO_3$$

O schemă tehnologică generală este indicată în figura 6.

Întrebuinţarea ca materie primă a aluminei tehnice hidratate [25] necesită un proces de purificare, care

se realizează prin dizolvarea sa în acid azotic (sau respectiv în KOH, NaOH) și reprecipitarea hidroxidului de aluminiu. Reacțiile care au loc duc la formarea sărurilor respective, care apoi sînt precipitate mai departe, după cum s-a arătat anterior.

Cu acid azotic se formează azotatul de aluminiu:

$$Al_2O_3 + 6HNO_3 \longrightarrow Al(NO_3)_3 + 3H_2O.$$

Cu acid clorhidric se obține clorura de aluminiu:

$$Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O.$$

Cu hidroxidul de sodiu sau potasiu se formează aluminatul corespunzător:

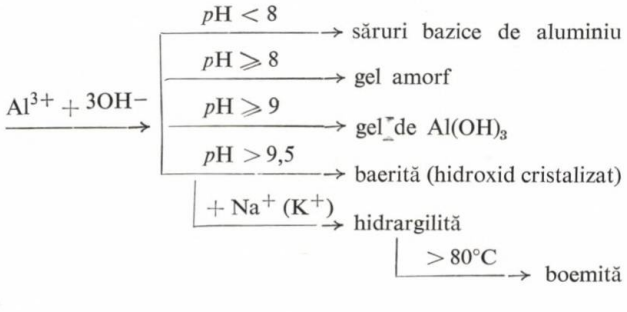
$$Al_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

În prima etapă se obține, de exemplu, azotatul de aluminiu pur, care apoi este dizolvat, și din această soluție se precipită gelul de hidroxid în condițiile impuse de receptura respectivă. În figura 7 s-a indicat o schemă generală cu fazele mai importante de preparare.

Este dificil de realizat o metodă care să ducă la obținerea unei alumine cu o fază activă unică și cu proprietăți reproductibile, deoarece se impune stabilirea unei serii de factori, dintre care unii modifică structura, iar alții textura. Este de asemenea de remarcat că nu se poate vorbi de o singură alumină activă, întrucît activitatea și selectivitatea ei sînt legate de procesul catalitic la care ea participă, fiind activă pentru o reacție și inactivă pentru alta.

Insistăm asupra faptului că proprietățile structurale și texturale ale aluminei sînt determinate în principal de *p*H-ul mediului de precipitare, de temperatură și de timpul în care se formează starea microcristalină a hidroxidului, de natura ionilor din mediul de precipitare și uneori de concentrația soluțiilor de reactanți.

După G i n s b e r g [7] relația dintre *p*H și natura structurală a hidroxizilor în condițiile preparării acestora este următoarea:



Este interesant de menționat că și agregarea micelelor primare ale gelului de hidroxid de aluminiu sau forța de coeziune care determină agregarea particulelor secundare într-un anumit mediu de sedimentare este influențată de condițiile și de metoda de preparare. Din lucrările noastre [26] s-a constatat că diagramele care exprimă variația constantei de agregare în raport cu viteza de sedimentare sînt diferite de la o varietate la alta de alumină, după natura mediului de precipitare, adică depind de condițiile de formare a micelelor de hidroxid, așa cum se observă din figura 8.

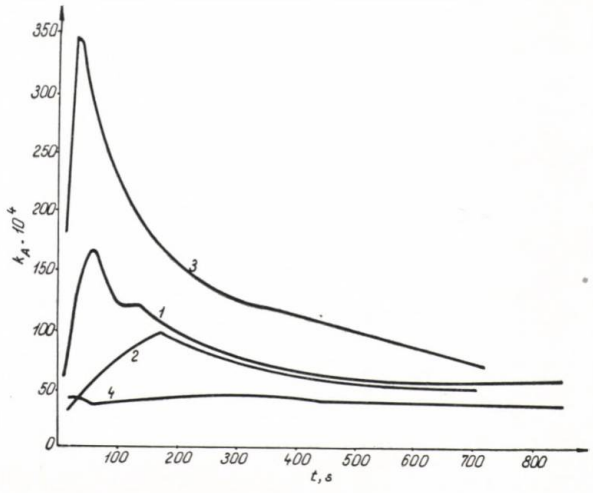


Fig. 8. Variația constantei de agregare în raport cu timpul:
1 — Al_2O_3 din azotat de aluminiu, precipitare la *p*H~ 8; *2* — Al_2O_3 din azotat de aluminiu și acetonă; *3* — Al_2O_3 din azotat de aluminiu și detergent; *4* — Al_2O_3 din azotat de aluminiu și carboximetilceluloză.

Constantele de agregare s-au calculat după relația [26]:

$$-K_A \cdot t = \ln \frac{VS_t - VS_0}{VS_0 - VS_e}$$

în care:

VS_0 este volumul suspensiei inițiale;
VS_e — volumul de sediment la echilibru;
VS_t — volumul de sediment la momentul t (s).

Datele necesare pentru această relație rezultă din analiza de sedimentare a produselor. Ca mediu de sedimentare s-a utilizat un amestec de hidrocarburi cu o viscozitate determinată. Constanta de agregare este influențată în mod deosebit de introducerea unor adaosuri care modifică tensiunea superficială a mediului de precipitare.

W a t e r s și colaboratorii [20], prin studii de microscopie electronică, arată că aluminele sînt formate din agregate mici de particule primare cu diametre de la 20 pînă la 200 Å. Dimensiunile și modul de agregare a acestor particule determină în mare măsură proprietățile de suprafață. Particulele primare ale gama aluminei sînt așezate mai neregulat, comparativ cu agregarea particulelor eta aluminei.

Structura poroasă a aluminei

Porozitatea, structura porilor, cît și valoarea suprafeței specifice a aluminelor (suprafața accesibilă și nu cea totală) obținute prin deshidratarea hidroxizilor sau a oxizilor sînt influențate de geneză, adică de totalitatea condițiilor care participă în procesul de preparare și sînt totodată proprietăți fizice fundamentale ale aluminei și ale majorității catalizatorilor solizi.

Această observație rezultă din considerarea că dimensiunea și forma porilor determină viteza de transport a reactanților în celula catalitică și viteza de îndepărtare a produselor formate și astfel influențează direct asupra capacității de reacție a catalizatorului [28].

Porul catalizatorului este considerat ca un reactor dinamic microscopic [29]. Prin pătrunderea moleculei de reactant în pori, mersul reacției este condiționat de

contactul cu pereții porului și de presiunea parțială a reactantului (vapori sau gaz) care se micșorează pe măsură ce înaintează în interiorul porului, la fel ca în reactorul industrial. În cazul aluminelor, forma și structura porilor sînt determinate de natura hidroxidului inițial, de temperatura și de timpul de deshidratare, de prezența impurităților dezagregabile etc.

Astfel, prin studiul adsorbției-desorbției [30] a unei boemite gelatinoase și a unei baerite se obțin izotermele caracteristice din figura 9 cu ramuri de histerezis. Izoterma tip *A* corespunde boemitei și indică

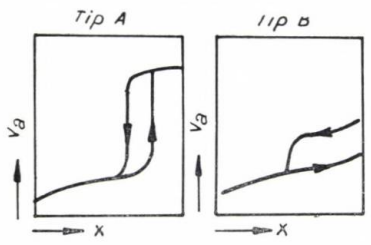


Fig. 9. Izoterme caracteristice cu ramuri de histerezis.

pori tubulari deschiși la ambele capete, sau pori în formă de «butelie». Izoterma tip *B* corespunde baeritei și indică pori largi, cu deschideri înguste, sau pori formați prin suprapunerea de plăci la anumite distanțe.

Influența genezei hidroxizilor de aluminiu, cît și a aluminelor deshidratate asupra volumului de pori (V_g, ml/g) sau a razei echivalente a fracției granulometrice principale rezultă și din datele înscrise în tabela 5. Activitatea diferită a aluminelor în reacția de izomerizare corespunde la valori diferite ale V_g și $R_{echiv.}$, fără să se poată stabili o relație simplă de echivalență.

Porozitatea și natura porilor sînt strîns legate de structura secundară a aluminei sau a catalizatorului. Structura secundară însă este determinată de structura primară a unităților cristalografice elementare care rezultă din analiza roentgenografică și de agregarea lor [31]. În modul acesta se stabilește o legătură, de multe ori esențială, între factorii texturali și cei structurali, care, alături de compoziția chimică, încearcă să caracterizeze activitatea catalizatorului.

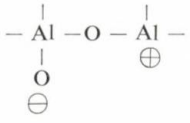
Centrii activi și caracterul acid al aluminei

În ultimii ani se acordă o atenție deosebită aprecierii și definirii acidității aluminelor, mai ales că s-au observat deosebiri esențiale de activitate în reacții de izomerizare, cracare, polimerizare. Se urmărește a se caracteriza natura și tăria acidității aluminei.

De obicei se consideră acide aluminele care nu conțin alcalii sau aluminele care conțin centri acceptori de electroni. Diverși cercetători [32, 33, 34, 35] au arătat că oxizii de aluminiu rezultați prin calcinarea hidrargilitei și a baeritei prezintă o aciditate de tip Lewis, în timp ce oxizii rezultați prin calcinarea boemitei nu prezintă o astfel de aciditate intrinsecă. Deci și proprietățile acide, cît și tăria centrilor acizi ai aluminei catalitice depind atît de metoda și de condițiile de preparare, cît și de natura impurităților.

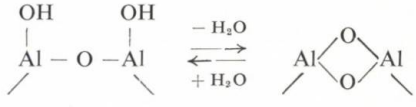
Aciditatea structurală a aluminei (tip Lewis) poate fi înțeleasă și prin faptul că la interfață atomul de aluminiu tricoordinat se poate comporta ca un acceptor al unei perechi de electroni, sau că aciditatea Lewis provine din aciditatea Brönsted, prin calcinarea aluminei la temperaturi de peste 300 sau 400°C [32]. Cum între nodurile rețelei aluminei deshidratate lipsesc cationi, se poate presupune că proprietățile acide ale aluminei sînt determinate de defecte cationice, de stări acceptoare care sînt puse în evidență prin otrăvirea acidității cu ioni alcalini (Na^+, K^+). Aceștia blochează defectele structurale. Adsorbția hidrogenului are un efect similar; aici participă oxigenul în locul defectelor cationice.

Alți autori [36], ținînd cont de geneza și puritatea aluminei, explică activitatea și mai ales aciditatea aluminelor prin considerarea existenței pe suprafață a unor centri activi acceptori [O = Al — O —] cît și donori [O = Al —]. Specificitatea catalitică a aluminelor poate fi determinată printre alte criterii și prin concentrația predominantă a unui tip de defect de rețea. Hindin și Weller [37] propun următorul model al elementelor structural active de pe suprafața aluminei:



model utilizat de Germain și colaboratorii [38] pentru a explica activitatea aluminei în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului. Acest model admite existența concomitentă în rețea a stărilor acceptoare și donoare.

Alți autori [39] consideră că deshidratarea și rehidratarea aluminei se fac după reacția:



Prezența grupărilor hidroxilice pe suprafața aluminelor parțial deshidratate a fost pusă în evidență prin studii în infraroșu. Se consideră că forma structurală a aluminei deshidratate ar asigura activitatea aluminei în reacția de deshidratare a alcoolilor, reacție similară cu rehidratarea aluminei.

J. H. de Boer și colaboratorii [18] arată că fiecare moleculă de apă chemisorbită pe alumină este legată de aproximativ doi atomi de oxigen de pe suprafață.

S. E. Tung și colaboratorii [40] susțin că pe suprafața aluminei există de asemenea două tipuri de stări active, centrii acizi Lewis și centrii Brönsted pasivi. Aceștia din urmă provin din combinarea protonilor cu defectele cationice de pe suprafață. Energia de disociere a acestor combinații «proton-defect» ar fi de peste 0,06 eV și ar fi responsabilă de activitatea aluminei în reacția de cracare.

Se emite deci părerea că activitatea aluminei ar fi determinată de existența atît a defectelor anionice, cît și a celor cationice, care pot capta protoni și se transformă în centrii Brönsted pasivi.

După G. M. Schwab [41] aluminele acide pot conține centri activi sub formă de electroni mobili, care au rol de baze Lewis, și defecte electronice mobile, care au rol de acizi Lewis. Polaritatea suprafeței

aluminei poate proveni din prezența ambelor stări active. Ca aspect global putem considera că exprimarea caracterului acid al aluminei în sens electronic o putem face considerînd că gama și eta aluminele conțin goluri — vacanțe structurale. Teoretic problema nu este clarificată. Sînt totuși date experimentale [38, 42] care stabilesc corelații certe între aciditatea, denumită intrinsecă a aluminei, geneza ei (metoda și condițiile de preparare), adaosurile sau impuritățile alcaline și activitatea reală în reacțiile de izomerizare.

recent în laboratorul nostru. Astfel, utilizînd aceeași materie primă pentru prepararea aluminei, azotatul de aluminiu pur, lucrînd în condiții identice de *p*H, concentrație, temperatură, durată de lucru etc., dar introducînd în mediul de precipitare diverși modificatori, substanțe organice solubile cu proprietăți tensioactive și de polaritate moleculară cunoscută, se obțin alumine cu acidități echivalente, dar cu activitate de izomerizare net diferită [43]. Ca agenți de modificare s-au utilizat: acetona, carboximetilceluloza (CMC), diacetonalcoolul, alcoolul izopropilic, un

Tabela 4

Nr. crt.	Geneza aluminei	2-butene/ materie primă, %	2-butene/gaze, %	Raport *cis*/*trans* 2-butene	Autori
1	Precipitare din aluminat de potasiu (1% K)	97,3	2,3	2,3	[42]
2	Hidroliza izopropilatului de Al (alumină acidă)	25,2	74,8	0,79	[42]
3	Alumină Houdry Proc. Corp. (cu 0,38% Na)	81,4	18,6	1,6	[42]
4	Precipitare din aluminat de potasiu (0,30% K)	92,8	7,1	1,45	datele autorilor
5	Hidroliza izopropilatului de aluminiu (alumină acidă)	28,8	71,0	0,61	datele autorilor
6	Precipitare din azotat *p*H $\leqslant$ 9 (alumină acidă)	23,7	76,3	0,76	datele autorilor

Astfel H. P i n e s și W. H a a g [42], studiind reacția de deshidratare a *n*-butanolului și de izomerizare simultană a 1-butenei în 2-butenă, dovedesc corelații dintre activitatea de izomerizare și proprietățile aluminelor (considerînd activitatea de izomerizare randamentul în 2-butenă obținută comparativ cu 1-butena). Reacțiile au fost efectuate la temperaturi de 410°C și $Vv = 0{,}5$.

Rezultate similare au fost obținute și în laboratorul nostru (temperatura 360°C și $Vv = 0{,}6$), după cum s-a indicat în tabela 4.

Din aceste date rezultă clar dependența dintre prezența alcaliilor și activitatea aluminelor în reacția

detergent neionogen, urotropina etc. O serie de rezultate experimentale sînt înscrise în tabela 5. Diferențele mari ale activității izomerizante a aluminelor acide din seria Z_{20}—Z_{35} redate în tabela 5 arată că, alături de natura și tăria acestor centri, mai sînt și alți factori texturali și structurali care intervin în definirea activității acestor alumine. Condițiile de formare a micelelor gelului de hidroxizi sînt esențiale. Din tabela 5 se mai observă că nu există o corelare între activitatea aluminelor față de procesul de deshidratare și proprietățile izomerizante ale acestora (vezi probele Z_{20}, Z_{26}, Z_{24}). S-ar părea, după cum a menționat și K. V. T o p c i e v a și colaboratorii

Tabela 5

Simbol	Geneza aluminei (alumine acide calcinate)	Modificator	% în gaze		$R_{echiv.}$ Å	Izomerizare 2-butene/ materie primă	Deshidratare, %	V_g, ml/g
			1-butenă	2-butene				
Z_{20}	Precipitare din azotat de aluminiu	fără	53,0	47,0	23,6	46,8	99,4	1,20
Z_{21}	Precipitare din azotat de aluminiu	acetonă	23,2	76,8	16,7	70,2	91,5	1,31
Z_{23}	Precipitare din azotat de aluminiu	CMC	92,5	7,5	10,9	4,7	62,5	1,16
Z_{26}	Precipitare din azotat de aluminiu	diacetonalcool	30,4	69,6	—	68,0	97,8	—
Z_{22}	Precipitare din azotat de aluminiu	detergent neion.	57,0	43,0	35,0	32,8	76,4	0,95
Z_{35}	Precipitare din azotat de aluminiu	alcool izopropilic	72,0	28,0	12,3	26,0	93,1	1,35
Z_{24}	Precipitare din azotat de aluminiu	urotropină	64,0	36,0	—	35,0	97,5	—

de izomerizare a alchenelor. Activitatea optimă o au aluminele acide. Se explică această particularitate pe seama acidității, sau mai bine a centrilor acizi existenți în aluminele care conduc la randamente mari în produse de izomerizare. Alcaliile neutralizează acești centri acizi.

Problema capătă însă un aspect oarecum diferit dacă examinăm și alte rezultate experimentale obținute

[44], V. Z. S a r f și colaboratorii [45], I. I. P i s m a n și colaboratorii [46], că aceste două procese se petrec pe centri activi diferiți ai aluminei.

Diversele particularități semnalate în această expunere, lipsa unei imagini clare a sistematizării și a structurii gelurilor de hidroxizi de aluminiu, greutățile întîmpinate în prepararea și separarea fazelor structural definite fac dificilă elaborarea unei teorii care să

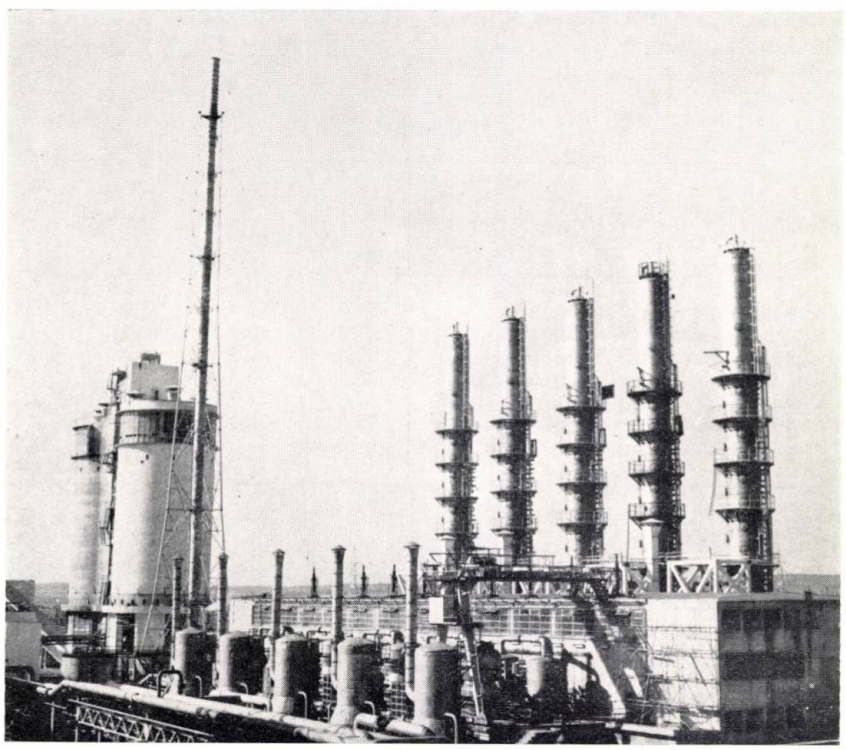
fundamenteze exact corelațiile dintre: activitatea — geneza — proprietățile fizice și chimice ale aluminelor active, în conformitate cu practica.

Sînt necesare studii ample și complexe pînă cînd se va putea răspunde problemei esențiale care interesează pe cataliștii industriali: *definitivarea criteriilor pentru cunoașterea și alegerea suportului și a catalizatorilor cu activitate optimă, în desăvîrșirea unei anumite reacții chimice.*

Bibliografie

1. Brown, G., ed. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, London, 1961; Haber, E. În: Naturwissenschaften, **13,** 1925, p. 1 006; Newstone, J. M., Heiser, H. W., Russell, A. S. și Stumpf, H. C. Alumina Properties. În: ALCOA Research Lab. Techn. Paper **10,** Pittsburg, 1960.
2. Nordstrand, R. A., Hettinger, W. P. și Keith, C. D. În: Nature (London) **177,** 1956, p. 173.
3. Yamaguki, G., Yanagida, H. și Ono, S. În: Bull. Chem. Soc. Japan **37,** 1964, p. 752.
4. Imelik, B., Mathieu, M. V., Prettre, M. și Teichner, S. În: J. Chim, Phys. et Chim. Biol. **51,** 1954, p. 651.
5. Calvet, E., Boivinet, P., Noel, M., Thibon, H., Maillard, A. și Tertian, R. În: Bull. Soc. Chim. France **20,** 1953, p. 99.
6. Papée, D., Tertian, R. și Biais, R. În: Bull. Soc. Chim. France, 1958, p. 1 301.
7. Ginsberg, H., Hüttig, W și Stiehl. H. În: Z. anorg. allgem, Chem., **309,** 1961, p. 233; **318.** 1962, p. 238.
8. Hauschild, U. În: Z. anorg. allgem. Chem., **324,** 1963, p. 15.
9. Oomes, L. E., de Boer, J. H. și Lippens, R. C. În: Reactivity of Solids. Proc. Intern, Symp, Amsterdam, 1960, publ. 1961, p. 317.
10. Bye, G. C. și Robinson, J. G. În: Kolloid. Z., **198,** 1964, p. 53.
11. Tertian, R. și Papée, D. În: J. Chim. Phys., 1958, p. 341.
12. Stumpf, H. C., Russell, A. S., Newstone, J. V. și Tucker, C. M. În: Ind. Eng. Chem., **42,** 1950, p. 1 398.
13. Thibon, H., Charrier, J. și Tertian, R. În: Bull. Soc. Chim. France, 1951, p. 384.
14. Rubinstein, A. M. Slovenţkaia, K. I., Akimov, V. M., Prebitkova, N. A. și Kretalova, L. L. În: Izv. Akad. Nauk, SSSR (Himiia), 1960, p. 31.
15. Nicolescu, I. V., Popescu, A., Fordea, C., Papia, A. și Bally, I. În: J. Chim. Phys., 1960, p. 409.
16. Bielanski, A. și Sedzimir, A. În: Reactivity of Solids. Proc. Intern. Symp. Amsterdam, 1960, publ. 1961, p. 301.
17. Mac Iver, D. S., Tobin, H. H. și Barth, R. T. În: J. Catalysis, **2,** 1963, p. 485.
18. de Boer, J. H., Fortuin, J. M., Lippens, B. C. și Meijs, W. H. În: J. Catalysis, **2,** 1963, p. 1.
19. Peri, J. B. și Hannan, R. B. În: J. Phys. Chem., **64,** 1960, p. 1 522.
20. Waters, R. F., Peri, J. B., John, G. S. și Seelig, R. S. În: Ind. Eng. Chem. **52.** 1960, p. 415.
21. Mac Iver, D. S., Wilmot, W. și Bridges, J. H. În: J. Catalysis, **3,** 1964, p. 502.
22. Moldovan, I., Săndulescu, D., Ionescu, Al. Gh. și Radovici, C. În: Rev. Chim., **15,** 1964, p. 665.
23. Bassett, H. și Durant, R. În: J. Chem. Soc., 1942, p. 277.
24. Bugosh, J. În: J. Phys. Chem. **65,** 1961, p. 1 789; Bugosh, J., Brown, R. L., Mc. Whorter, J. R., Sears, J. W. și Sippel, R. J. În: Ind. Eng. Chem., **1,** 1962, p. 157.
25. Stoicovici, E., Filotti, Tr., Ciolcă, E. și Bucur, V. În: Lucrările Institutului «Petrochim» Ploiești, 1962—1963, p. 293.
26. Nicolescu, A. și Gruia, M. Revue de Chimie Acad. Republicii Socialiste România (sub tipar).
27. Garner, F. H., Nutt, C. W. și Mohsadi, M. F. În: J. Inst. Petroleum, **39,** nr. 558, 1953, p. 676.
28. Karnauhov, A. P. În: Kinetika i Kataliz, **3,** 1962, p. 589.
29. Wheeler, A. Advances in Catalysis, III, 1952, p. 249.
30. de Boer, J. H. și Lippens, B. C. În: J. Catalysis, **3,** 1964, p. 38.
31. Rubinstein, A. M. În: Usp. Himii, 1956, p. 1 287.
32. Trambouse, J., de Mourgues, și Perrin, J. În: J. Chim. Phys., **51,** 1954, p. 723.
33. Wallind, C. În: J. Amer, Chem. Soc., **72,** 1950, p. 1 164.
34. Trambouse, J. În: C. R. **236,** 1953, p. 1 261.
35. Webb, A. N. În: Ind. Eng. Chem., **49,** 1957, p. 261.
36. Krause, A. În: Nature (London), **183,** 1959, p. 1 615.
37. Hindin, S. G. și Weller, S. În: J. Phys. Chem., **60,** 1956, p. 1 501, 1 506; Advances in Catalysis, **IX,** 1957, p. 70.
38. Germain, J. E., Bassery, L. și Blanchard, M. În: Bull. Soc. Chim. France, 1958, p. 958.
39. Mills, G. A., Weller, S., Hindin, S. G. și Wiliken, T.H. În: Z. Elektrochem., **60,** 1956, p. 823.
40. Tung Shao E. și Mc. Inninch, E. În: J. Catalysis, **3,** 1964, p. 229; Congres III Cataliză, Amsterdam, 1964.
41. Schwab, G. M., Beer, A. și Foitzich, J. În: Z. angew. Phys. **14,** 1962, p. 763.
42. Pines, H. și Haag, W. O. În: J. Amer. Chem. Soc., **82,** 1960, p. 2 471, 2 489; **83,** 1961, p. 2 847.
43. Nicolescu I. V. În: Conferință «Societatea de Chimie din Iugoslavia», Belgrad, dec, 1964.
44. Topcieva, K. V. și Moscovskaia, I. F. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **101,** 1955, p. 517; Neftehimiia **2,** 1962, p. 175; 298.
45. Sarf, V. Z., Freidlin, L. H. și Tuhtamuradov, Z. T. În: Izv. Akad. Nauk. SSSR (Himiia), 1965, p. 385.
46. Pisman, I. I., Kaseanov, V. V. și Dalin, M. A. În: Kinetika i Kataliz **6,** 1965, p. 741.

Academia Republicii Socialiste România
Centrul de cercetări în chimia organică
Secția de cataliză.



Un aspect de la Combinatul chimic — Craiova.

S. Benari și Laurenția Cristescu

AMESTECURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE ȘI SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE.

SUPERFOSFAT ÎN AMESTEC CU ALDRIN

În domeniul agriculturii obținerea de recolte bogate și de calitate superioară este condiționată de doi factori principali, și anume: aplicarea mijloacelor agrotehnice moderne, pe de o parte, iar pe de altă parte combaterea în mod sistematic a dăunătorilor care provoacă anual pierderi de miliarde de lei.

Dintre dăunătorii care produc pagube imense culturilor agricole trebuie menționat în primul rînd marele grup al insectelor. Metodele tot mai variate de combatere a acestor dăunători au fost impuse de larga lor răspîndire în sol și pe culturi, de caracterul polifag al unora dintre ele, precum și de înmulțirea lor rapidă.

Insectele care atacă culturile agricole pot fi insecte care distrug exclusiv părțile aeriene ale plantelor (tulpina, frunza, floarea, fructul) și insecte care atacă rădăcinile, acestea producînd pierderi de producție ce ating uneori 70—90% [1].

În ultimii ani pe plan mondial se înregistrează o creștere importantă a extinderii mijloacelor chimice de protecția plantelor, ca urmare a aplicării acestora în cele mai variate domenii ale agriculturii, pomiculturii, silviculturii etc. [2].

Ritmul rapid al dezvoltării mijloacelor chimice de protecția plantelor, atît din punct de vedere industrial cît și al folosirii acestora, se explică prin efectul economic realizat și necesitatea de a stăvili răspîndirea dăunătorilor. Pe plan mondial se distrug anual 30% din producția agricolă, datorită agenților arătați. La o suprafață de aproape 1 miliard ha pămînt arabil din 90 de țări pierderile datorite numai insectelor se ridică la circa 21 miliarde dolari.

Sintetizarea HCH și DDT, două insecticide cu o largă întrebuințare, a fost la un moment dat un punct culminant în lupta contra dăunătorilor; mai tîrziu, din cauza cantităților mari de insecticid necesare tratamentelor, precum și datorită numărului mare de tratamente au fost necesare studierea și sintetizarea unor produse chimice care să se poată aplica în cantități mai mici, cu același efect și cu o remanență mai mare, procedeul devenind și mai economic.

Ideea folosirii concomitente a substanțelor chimice toxice cu îngrășăminte a apărut cu mai mulți ani în urmă, și din datele din literatura de specialitate reiese că consumul amestecurilor de insecticide—îngrășăminte în S.U.A. a fost pînă în anul 1953 de 37 000 t.

Ca urmare a interesului provocat de efectul utilizării amestecurilor îngrășăminte—insecticide, cantitățile fabricate și aplicate pe suprafețe din ce în ce mai mari cresc, ajungînd astfel, tot în S.U.A. în anii 1955—1956 la 121 000 t, iar în anul 1958 la 200 000 t [3, 4].

Primul amestec de îngrășăminte și substanțe fitofarmaceutice de fabricare industrială a fost cel cu HCH și DDT, folosit împotriva viermelui sîrmă. Mai tîrziu, atenția cercetătorilor a fost atrasă de amestecurile cu pesticide de sinteză dienică (Heptaclor, Aldrin, Dieldrin, Endrin) și îngrășăminte minerale. Dintre acestea literatura de specialitate indică Aldrinul ca cel mai potrivit insecticid în amestec.

Caracteristicile principale care au făcut ca Aldrinul să aibă prioritate față de aceste insecticide sînt următoarele:

— posedă un efect mare insecticid;
— nu dăunează plantelor aromate ;
— nu este absorbit de plante;
— are o acțiune prelungită cînd este încorporat în sol;
— nu afectează germinația cînd este aplicat în doze normale;
— este stabil din punct de vedere chimic.

Obținerea amestecurilor de insecticide — îngrășăminte impune rezolvarea unor serii de probleme ce apar atît la prepararea cît și la folosirea lor:

— omogenitatea amestecurilor;
— compatibilitatea insecticidului cu îngrășămîntul;
— coincidența termenilor optimi de aplicare a insecticidelor și îngrășămintelor pentru nutriția plantelor ce se protejează;
— influența insecticidelor asupra microflorei la introducerea lor în sol;
— stabilitatea și acumularea substanței toxice în sol.

Dificultatea obținerii unor amestecuri omogene de îngrășăminte cu insecticide derivă din faptul că amestecul are o concentrație mică în substanță toxică (0,5—4%), amestecîndu-se deci o cantitate mare de îngrășămînt cu o cantitate mică de insecticid.

Eventualele reacții chimice care ar putea avea loc între componenții amestecului duc la micșorarea activității substanței toxice și la înrăutățirea proprietăților de nutriție ale amestecului. Astfel, numeroase insecticide, cu excepția Aldrinului și Dieldrinului, își pierd activitatea în mediu alcalin, deci se pot amesteca numai cu diferite săruri neutre sau slab acide.

Un factor important, de care trebuie ținut seamă atît la prepararea amestecurilor cît și la aplicarea lor în sol, este stabilirea atît a dozelor necesare de insecticide cît și a cantității și compoziției îngrășămintelor. La fel de importantă este cantitatea de substanță toxică remanentă în sol și în produs.

Dacă acumularea substanței chimice toxice în sol reprezintă un factor pozitiv pentru combaterea organismelor dăunătoare, în schimb, din punctul de vedere al aprecierii sanitar-igienice a producției plantelor ce se protejează, această acumulare poate fi extrem de nedorită. Acest din urmă fapt se referă la posibilitatea depășirii normelor igienice ale cantității remanente de substanță toxică și la variația proprietăților organo-leptice ale producției plantelor.

Ținîndu-se seamă de unele precauții ce trebuie luate la prepararea și aplicarea amestecurilor de insecticide—îngrășăminte există un avantaj indiscutabil în aplicarea lor, în comparație cu aplicarea separată, avantajul constînd din economie de timp și de utilaje în timpul tratării solului.

Un calcul estimativ efectuat în S.U.A. indică o economie de circa 2,2 dolari/ha de teren tratat [5].

Aldrinul este un insecticid organic de sinteză care acționează asupra insectelor prin contact, ingestie și respirație. Datorită stabilității sale în mediul alcalin și acid se poate amesteca cu orice fel de îngrășămînt și se poate utiliza la tratarea tuturor categoriilor de sol.

Aldrinul nu se utilizează ca atare în combaterea dăunătorilor, ci numai sub formă condiționată, ca:

— concentrat emulsionabil;
— pulbere umectabilă;
— pulbere de prăfuit;
— Aldrin granulat;
— amestec cu îngrășăminte.

Procedeele moderne de combatere a dăunătorilor au impus și în țara noastră studierea amestecurilor de îngrășăminte cu insecticide, deocamdată a amestecului de Aldrin cu superfosfat.

Așa cum s-a arătat [2], amestecurile de Aldrin și superfosfat se pot obține prin trei procedee:

a) amestecarea îngrășămîntului praf cu Aldrin praf;

b) amestecarea superfosfatului granulat cu Aldrin granulat;

c) impregnarea granulelor de superfosfat cu soluții de Aldrin.

Obținerea amestecurilor din ingredienți praf solizi

Obținerea acestor amestecuri nu implică instalații speciale. Amestecarea se face în amestecătoare tobă cu o înclinație de 20° față de orizontală, toba rotindu-se cu 46 rot/min [6].

O condiție principală care se impune unui amestec pentru a da rezultate optime în combaterea dăunătorilor este uniformitatea distribuirii Aldrinului în superfosfat. Aceasta se poate obține prin:

— adăugarea ingredienților cu spectrul granulometric cît mai restrîns;

— adăugarea Aldrinului sub formă de pulbere în amestec cu material inert în concentrație de 20% substanță activă. O concentrație mai mare de Aldrin duce la amestecuri neomogene;

— amestecarea în două etape, amestecîndu-se la început toată cantitatea de Aldrin pulbere cu 20—25% cantitate de superfosfat timp de 5 min (preamestecare), continuîndu-se amestecarea încă 5 min, după adăugarea restului de superfosfat [6];

— adăugarea Aldrinului la superfosfatul maturizat, deoarece reacțiile care au loc în timpul maturizării, reacții exoterme, ar putea descompune Aldrinul [7].

În vederea obținerii unui amestec superfosfat cu Aldrin omogen s-au făcut încercări pentru a stabili diverși parametri care să dea condițiile optime de preparare a acestuia. Acești parametri sînt:

— granulația superfosfatului;
— cantitatea de superfosfat adăugată la preamestecare;
— timpul de amestecare.

În urma încercărilor efectuate în laborator s-a stabilit că:

1. Se obțin în general amestecuri omogene în cazul granulației superfosfatului sub 2 și sub 1 mm.

2. Cantitatea de 25% din superfosfat adăugată la preamestecare este socotită ca optimă.

3. Timpul de 5 min pentru preamestecare și 5 min pentru amestecarea cu cantitatea totală de superfosfat este suficient pentru obținerea unui amestec omogen.

Prin amestecarea superfosfatului praf cu pulberea concentrată de Aldrin în talc conținutul în P_2O_5 al amestecului se micșorează, datorită materialului inert introdus.

Astfel, la amestecurile cu 2% Aldrin conținutul în P_2O_5 asimilabil al amestecului scade de la 18,74 la 17,4%, iar pentru cele cu 4% Aldrin această scădere este de la 18,74 la 15,25%. Scăderea P_2O_5 solubil în apă este pentru amestecurile cu 2% Aldrin de la 16,39 la 15,2%, iar la cele cu 4% de la 16,39 la 11,2%. Scăderea mai mare a conținutului de P_2O_5 solubil în apă se datorește neutralizării acidității libere a superfosfatului cu sarea de magneziu din talc.

O atenție deosebită trebuie dată, la amestecurile de Aldrin praf cu superfosfat, stratificării în timpul manipulării și transportului.

Datorită diferenței de granulație dintre superfosfat și pulberea de Aldrin există tendința ca particulele mai fine să se sedimenteze la partea de jos a ambalajului în care sînt puse.

Amestecul omogen de superfosfat praf cu Aldrin poate fi utilizat ca atare sau granulat. Granularea amestecului este recomandabilă pentru a evita pericolul prafului în timpul manipulării, precum și pierderile de Aldrin o dată cu praful degajat.

Încercările de granulare a amestecului s-au făcut pe granulatorul taler de laborator prin stropire cu apă.

Granularea amestecului se efectuează la umiditate mare. Materialul intră la granulare cu 9,25% apă, iar granulele rezultate imediat după stropire cu

apă au o umiditate de circa 20%. Adăugarea unei cantități mai mici de apă duce la formarea unor granule de dimensiuni mici, ceea ce face ca randamentul de granulare să fie cuprins între 35 și 50% (fracțiune între 1 și 4 mm).

Granulele astfel obținute au fost uscate prin fluidizare într-o instalație de laborator discontinuă. Aerul necesar uscării a fost încălzit într-un preîncălzitor electric la 60—65°C. Pierderile de Aldrin în timpul uscării sînt cuprinse între 1,5 și 2%. Randamentul de granulare a fost de 83%. Rezistența granulelor după uscare la o umiditate de circa 1% este de 1 000 g/granulă (fig. 1).

Analiza chimică a amestecului praf și granulat în comparație cu superfosfatul folosit pentru obținerea amestecurilor este redată în tabela 1.

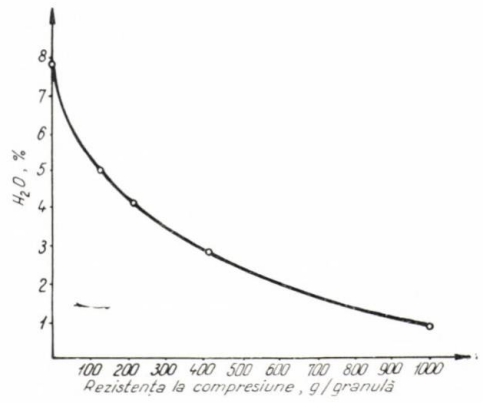


Fig. 1. Variația rezistenței granulelor de amestec Aldrin — superfosfat, în funcție de umiditatea granulelor.

Obținerea amestecurilor prin impregnarea granulelor de superfosfat cu soluții de Aldrin

Această metodă este recomandată de cei mai mulți autori ca fiind metoda cea mai eficace de obținere a unui amestec omogen și cu calități bune în vederea combaterii dăunătorilor din sol.

În vederea obținerii unui amestec omogen s-au încercat mai multe sisteme de stropire.

S-a constatat că stropind printr-o duză cu diametrul de 0,5 mm, cu pulverizare cu aer, pe suprafața stratului de material, pierderile de Aldrin au variat între 18 și 25%, ceea ce a dus la încercări de introducere a substanței active în stratul de material.

Tabela 1

Nr. probei	Materialul	Analiza chimică					Asimilabil	Soluție
		P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 soluție	acid	apă		
1	Superfosfat praf, Valea Călugărească	20,64	18,74	17,38	4,03	10,52	90,6	83,8
2	Amestec praf cu 2% Aldrin	19,2	17,4	15,2	0,16	9,25	90,0	79,1
3	Amestec granulat cu 2% Aldrin	20,01	17,74	15,6	0,23	0,94	89,7	78,0
4	Amestec praf cu 4% Aldrin	16,51	15,25	11,2	0,0	8,75	92,4	68,0
5	Amestec granulat cu 4% Aldrin	17,5	16,0	11,6	0,0	1,32	91,4	66,2

În general, stropirea granulelor cu soluții de Aldrin se face fie într-un amestecător tubular, fie în locul unde deversează granulele de pe banda transportoare ce aduce materialul după uscare și sitare.

Încercările de laborator pentru obținerea amestecurilor prin această metodă s-au făcut pe granulatorul taler.

Ca dizolvant pentru prepararea soluțiilor de Aldrin a fost utilizat benzenul, deoarece are punctul de inflamabilitate cel mai scăzut în raport cu xilenul și acetona, dizolvanți indicați în literatura de specialitate [8], iar ca preț de cost este cel mai ieftin. Concentrația soluției a fost de 40% Aldrin.

La obținerea amestecurilor de Aldrin în superfosfat prin impregnare s-au urmărit următorii parametri:

— uniformitatea distribuirii Aldrinului pe granule;

— influența temperaturii granulelor asupra descompunerii Aldrinului în timpul stropirii;

— stabilirea timpului maxim de rămînere a granulelor după stropire pe granulator, în vederea îndepărtării benzenului din amestec.

Pierderile s-au redus astfel la 7—8%, dar s-a constatat că se înfundă duza. Duza de stropire a fost fixată în partea de jos a granulatorului, aproximativ la o treime din drumul parcurs de granule pe granulator (fig. 2).

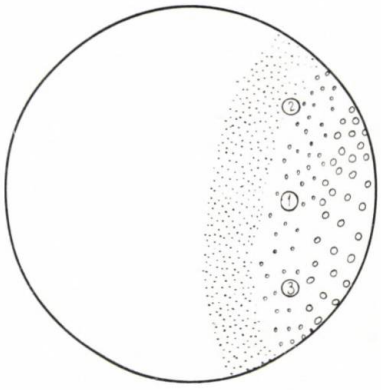


Fig. 2. Punctele de stropire a granulelor prin pulverizare: *1* — mijloc; *2* — sus; *3* — jos.

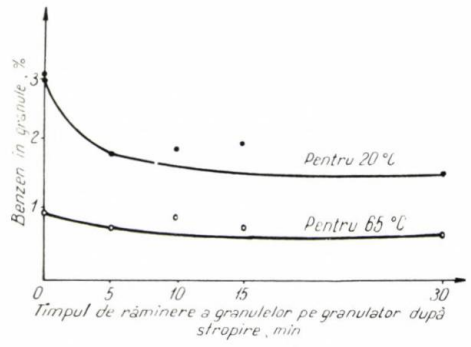


Fig. 3. Variația conținutului de benzen în granule, funcție de timpul de rămînere pe granulator și de temperatura granulelor.

Singura metodă de stropire a granulelor care a dat pierderi minime a fost stropirea concomitentă prin trei duze cu diametrul de 0,5 mm. În acest caz jetul de soluție a putut cuprinde toată cantitatea de superfosfat de pe granulator, astfel asigurîndu-se distribuirea uniformă a Aldrinului pe toate fracțiunile granulometrice de superfosfat, iar pierderile au fost cuprinse între 7,5 și 8%.

A fost rezolvată în aceleași încercări și stabilirea temperaturii granulelor în timpul stropirii. În procesul de granulare a superfosfatului granulele ies de la sitare cu o temperatură de 55—60°C. Încercările de stropire s-au făcut la această temperatură, pentru a se stabili care sînt pierderile de Aldrin în acest caz.

Din încercările efectuate se observă că la o temperatură a granulelor de 40°C pierderile de Aldrin sînt identice cu cele de la temperatura de 20°C, de circa 8%; la temperatura granulelor de 65°C pierderile cresc, ajungînd la 14,8% pentru amestecuri cu 2% Aldotox și 17,5% pentru amestecul de 4% Aldrin. De aici se stabilește că temperatura maximă a granulelor în timpul stropirii trebuie să fie cuprinsă între 20 și 40°C.

Îndepărtarea benzenului de pe granulele de amestec a constituit o preocupare de seamă, deoarece acesta creează prin degajarea lui în timpul transportului de la utilajul de stropire pînă la ambalare o atmosferă toxică pentru personalul ce lucrează în aceste puncte ale instalației, totodată existînd pericolul de incendiu. În acest scop s-au făcut încercări de îndepărtare a dizolvantului prin rostogolirea granulelor pe granulator, după stropire un timp suficient, pentru a se îndepărta cea mai mare parte a benzenului din granule.

Încercările s-au făcut pe granule stropite la temperatura camerei și pe granule stropite la temperatura de 65°C. Timpul de rămînere a granulelor pe granulator a variat de la 5 la 30 min.

Rezultatele sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Temperatura granulelor la începutul stropirii, °C	Timpul de rămînere a granulelor pe granulator, min	Benzen în granule, %
1	20	imediat după stropire	3,09
2	20	5	1,79
3	20	10	1,86
4	20	15	1,91
5	20	30	1,42
6	65	imediat după stropire	0,89
7	65	5	0,72
8	65	10	0,89
9	65	15	0,72
10	65	30	0,62

Cantitatea de benzen primită de granule prin stropire este de 6% în raport cu superfosfatul.

Din tabela 2 se vede că în granulele stropite la 20°C cantitatea de benzen rămasă după stropire este de 3,09%, deci aproximativ 50% din cantitatea totală s-a evaporat în timpul stropirii. În timpul rămînerii granulelor pe granulator benzenul se volatilizează în proporție mai mică, stabilindu-se după 5—10 min un echilibru, cînd o mărire a timpului de rămînere a materialului pe granulator duce la o micșorare aproape neesențială a conținutului de benzen în granule, ținînd seamă și de eroarea de analiză.

În cazul granulelor care au temperatura de 65°C la începutul stropirii, cantitatea de benzen ce se volatilizează în timpul stropirii este de 85%, și în acest caz echilibrul se stabilește la circa 5—10 min (fig. 2).

La amestecurile obținute prin acest procedeu conținutul în P_2O_5 nu se micșorează, iar rezistența granulelor crește de la 1 100 la 1 500 g/granulă. În tabela 3 sînt date analizele chimice comparative ale amestecurilor de Aldrin—superfosfat simplu—superfosfat granulat.

Din tabela 3 se vede că conținutul în P_2O_5 al amestecului nu se micșorează față de proba inițială; în unele cazuri chiar din cauza umidității mai scăzute a amestecului acesta crește.

Scăderea conținutului în P_2O_5 solubil nu mai are loc, ceea ce confirmă faptul că materialul inert din pulberea concentrată favorizează această retrogradare în cazul amestecului uscat.

★

În ceea ce privește amestecurile de granule de îngrășăminte și granule de insecticide, sînt în curs cercetări în institutele de specialitate.

O problemă foarte importantă care se pune atît la prepararea amestecurilor cît și la aplicarea lor pe teren o constituie măsurile de protecția muncii.

Aldrinul face parte dintr-un grup de insecticide care sînt foarte toxice pentru animale cu sînge cald. El pătrunde în corp mai ales pe cale dermală. Ca măsuri de protecție se indică lucrul în încăperi bine aerisite, utilizarea tuturor mijloacelor de protecție, precum și a unei igiene personale desăvîrșite.

Benzenul în concentrații înalte are acțiune asupra sistemului nervos central, asupra sîngelui, dînd chiar și afecțiuni pulmonare. Pentru om concentrația maximă la care s-au observat intoxicații a fost de 0,2—0,3μmg/1. Concentrația-limită admisibilă este de 0,1μ mg/1.

Lucrările privind amestecurile de superfosfat cu Aldrin au arătat că folosind granularea pe taler, luînd totodată măsurile de protecție necesare (recuperarea pierderilor de dizolvant cu ajutorul unei hote—cu absorbție) pot da produse care să fie folosite cu

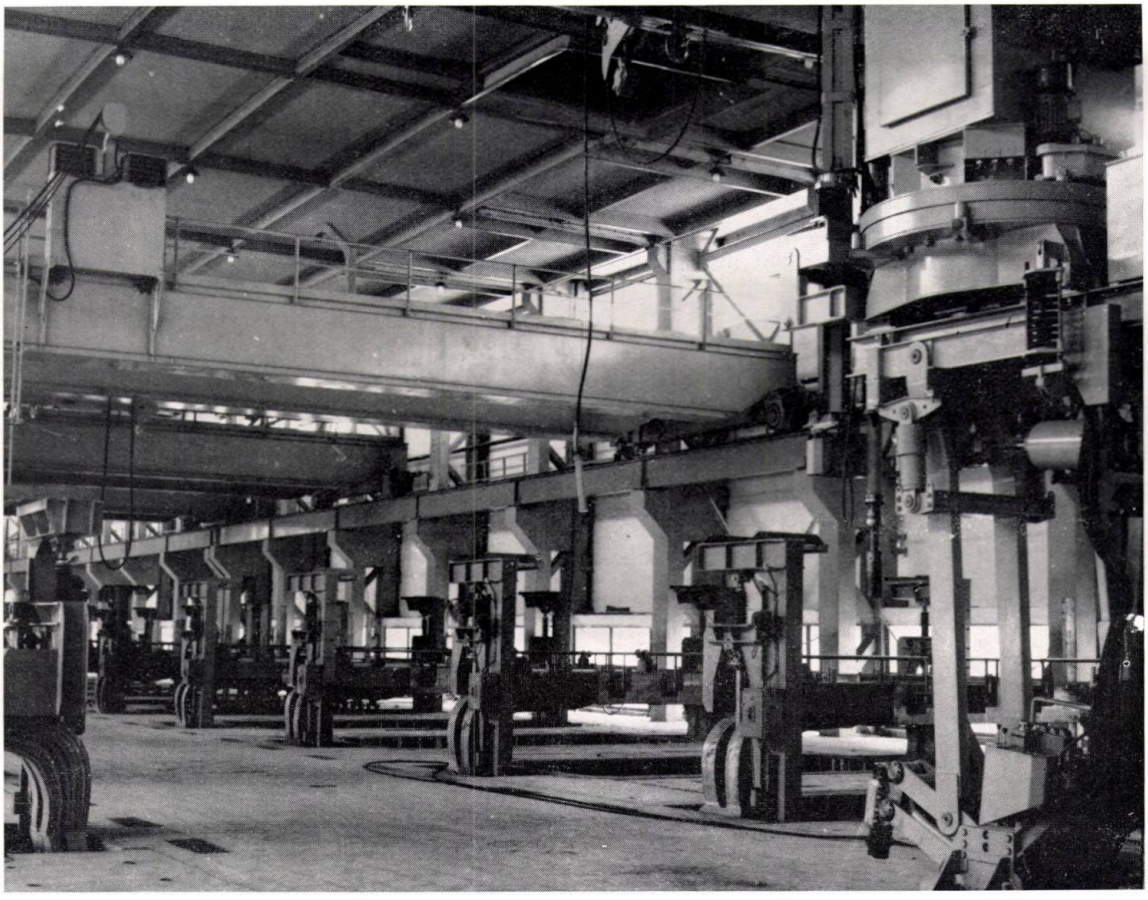
Tabela 3

Nr. crt.	Materialul	Aldrin, %	Analiza chimică					Asimilabil	Soluție
			P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 soluție	acid	apă		
1	Superfosfat granulat	—	20,71	17,43	14,25	1,4	6,56	84,16	68,8
2	Amestec superfosfat—Aldrin	2,1	20,75	17,77	14,22	0,96	2,71	85,63	68,53
3	Amestec superfosfat—Aldrin	3,81	20,43	17,57	13,47	0,98	2,49	86,0	67,2

ușurință de către sectorul agricol. Aceste produse au și fost supuse experimentării în institutele de cercetări ale Consiliului Superior al Agriculturii, cercetările prealabile ale laboratorului agrobiologic din ICECHIM dînd rezultate satisfăcătoare.

Bibliografie

1. Florescu, M. Dezvoltarea industriei chimice românești. În: Lupta de clasă, **44**, nr. 4, apr. 1964, p. 43—57.
2. Benari, S. și Velniceriu, A. Amestecuri de îngrășăminte și substanțe fitofarmaceutice. În: Rev. Chim., **14**, nr. 5, mai 1963, p. 260—265.
3. Iacob, R. D. Status and problems of fertilizer — pesticide mixtures. În: J. Agric. Food Chem., **2**, nr. 19, sept. 1954, p. 970—975.
4. Mark, J. Be safe with fertilizer — pesticide mixtures. În: Farm. Chemicals, **121**, nr. 9, sept. 1958, p. 20.
5. Bogdarina, A. A. Fiziologiceskie osnovî deistva insektitidov na rastenii. Selhozghizdat 1961, Leningrad — Moscova, p. 192.
6. Folckemer, F. B., Johnson, M. R. și Loeffler, W. S. Preparation and stability of Aldrin — fertilizer mixtures, În: J. Agric. Food Chem., **4**, nr. 3, mai 1955, p. 619.
7. Smith, V. Metode perfecționate pentru încorporarea insecticidelor. În: Agr. Chem., **11**, nr. 6, iun. 1956, p. 49.
8. * * * Aromatic solvents for pestecides. În: Agric. Chem., **15**, nr. 4, apr. 1960, p. 34.



Un aspect de la Uzina de aluminiu „ALRO" — Slatina.

Mariana Esayan

DIMENSIONAREA RAPIDĂ A COLOANEI DE RECTIFICARE CU AJUTORUL NOMOGRAMELOR

Nomogramele oferă un mijloc de rezolvare grafică a ecuațiilor, caracterizat prin rapiditate, simplicitate și precizie.

Calculul cu ajutorul nomogramelor este deci un instrument prețios în mîna proiectanților, care sînt de obicei solicitați să efectueze calcule cît mai exacte, în timp relativ scurt.

Lucrarea de față își propune să pună la dispoziția proiectanților tehnologi din industria chimică cîteva nomograme legate de calculul coloanelor de distilare și rectificare. Se vor prezenta nomograme pentru:

— calculul numărului de talere și al refluxului separat pentru fracționarea continuă și discontinuă;

— calculul distilării simple discontinue;

— calculul diametrului coloanei pentru coloane cu talere și umplutură.

Trebuie precizat de la început că în ceea ce privește calculul numărului de talere și al refluxului, se indică, pe lîngă metoda relativ exactă bazată pe valoarea medie a volatilității relative, și o metodă de estimare din punctele de fierbere. Această metodă din urmă prezintă o mare utilitate în primul rînd în cazul amestecurilor nestudiate și pentru care nu se găsesc în literatura de specialitate date de echilibru. În al doilea rînd, estimarea din temperaturile normale de fierbere este prețioasă în cazul calculelor preliminare, cînd eroarea făcută la apreciere este de același ordin de mărime cu eroarea acceptată în calculul preliminar. Tehnologul evită în acest fel efectuarea unor calcule foarte laborioase, ceea ce duce la o economie importantă de timp, în special atunci cînd se ia în considerație un număr relativ mare de alternative (variante).

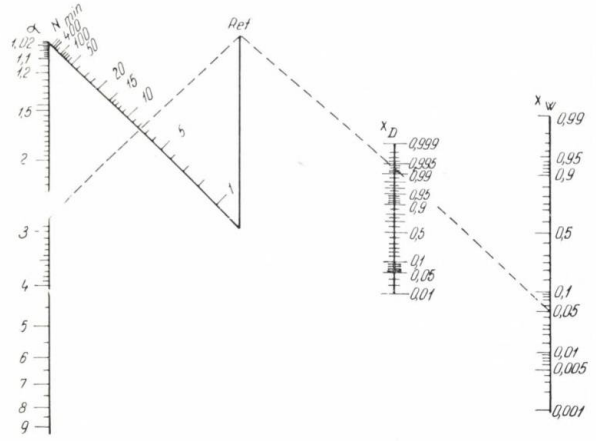


Fig. 1. Calculul numărului minim de talere pentru separarea amestecurilor ideale binare [1]. Rectificare continuă.

Fracționarea continuă a sistemelor binare. Determinarea numărului de talere și a refluxului

Printre diferitele metode matematice sau grafice de determinare a numărului de talere și a refluxului necesar pentru a efectua o anumită separare, metoda Gilliland, dublată de metoda lui Fenske, respectiv Colbourn, se pretează cel mai bine la dezvoltarea unei metode rapide de calcul.

Metoda lui Gilliland reclamă cunoașterea următoarelor mărimi:

— numărul minim de talere teoretice (la reflux total);

— refluxul minim (la număr infinit de talere teoretice).

a) *Numărul minim de talere teoretice* se calculează cu ajutorul metodei lui Fenske, care corelează N_{min} în funcție de volatilitatea relativă α (valoarea medie în intervalul de temperatură considerat) și de compozițiile $x_{A,D}$ și $x_{B,D}$ ale distilatului și $x_{A,W}$ și $x_{B,W}$ ale lichidului din fierbător, prin relația generală:

$$N_{min} = \frac{\log \frac{x_{A,D}}{x_{B,D}} \frac{x_{B,W}}{x_{A,W}}}{\log \alpha} - 1 \qquad (1)$$

care, în cazul amestecurilor binare, ia forma:

$$N_{min} = \frac{\log \left(\frac{x_D}{1 - x_D} \right) \left(\frac{1 - x_W}{x_W} \right)}{\log \alpha} - 1 \qquad (2)$$

Ecuația (2) pentru calculul numărului minim de talere poate fl rezolvată grafic cu ajutorul nomogramei din figura 1 [1].

b) *Refluxul minim* se calculează cu ajutorul relației (3), care dă R_{min} în funcție de volatilitatea relativă α și de concentrația componentului ușor volatil în distilat x_D și în alimentare x_F:

$$\frac{L_{min}}{L_{min}+1} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_F} = \frac{x_D - \alpha x_F/[1 + x_F(\alpha - 1)]}{x_D - x_F} \quad (3)$$

Ecuația (3) este transpusă grafic în nomograma din figura 2 [1].

Folosirea nomogramelor din figurile 1 și 2 presupune cunoașterea concentrațiilor x_D, x_F și x_W, care fac parte din datele problemei, și a volatilității relative α.

c) *Volatilitatea relativă* α se poate estima în funcție de temperaturile normale de fierbere ale componenților T_{VA} și T_{VB}, cu ajutorul unei relații aproximative, și anume:

$$\log \alpha = 9{,}2 \frac{T_{VB} - T_{VA}}{T_{VB} + T_{VA}} . \quad (4)$$

Ecuația (4) este reprezentată grafic în nomograma din figura 3. Exactitatea relației (4) este afectată de erorile introduse prin ecuația Clausius-Clapeyron și regula lui Trouton, care stau la baza deducerii ei.

Într-adevăr, variația presiunii de vapori a lichidelor cu temperatura este exprimată cantitativ prin ecuația lui Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{aLV}{T\Delta V} . \quad (5)$$

Dacă se presupune că:

— volumul molar al lichidului este neglijabil față de cel al vaporilor;

— vaporii urmează legea gazelor ideale, ecuația (5) se transformă în ecuația aproximativă a lui Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = a \frac{pL_V}{RT^2} . \quad (6)$$

L_V la punctul normal de fierbere poate fi estimat din temperatura absolută de fierbere, în conformitate cu regula lui Trouton:

$$L_V = 21 T_V . \quad (7)$$

Regula lui Trouton este aproximativă; pentru lichide polare (apă, alcooli, acizi) regula nu este aplicabilă.

În condițiile în care regula lui Trouton este valabilă, înlocuind în ecuația (6) L_V cu valoarea sa conform ecuației (7) și integrînd între limitele:

— $p_1 = 1$ atm, presiunea atmosferică, căreia îi corespunde $T_1 = T_V$, punctul normal de fierbere;

— $p_2 = p$, presiunea de calcul, căreia îi corespunde $T_2 = T$, temperatura de fierbere la presiunea p se obține:

$$\ln p = 10{,}6 \left(1 - \frac{T_V}{T}\right) . \quad (8)$$

Cu ajutorul ecuației (8) se pot calcula presiunile de vapori ale celor doi componenți ai amestecului

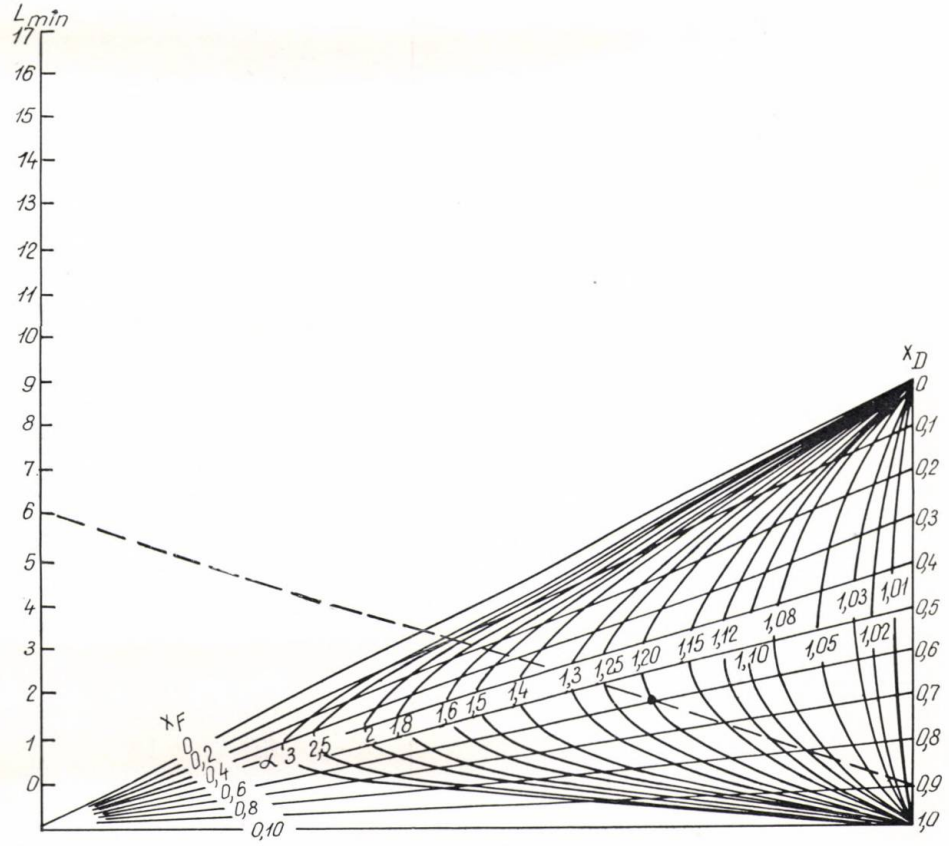


Fig. 2. Refluxul minim necesar pentru separarea amestecurilor ideale binare [1]. Rectificare continuă.

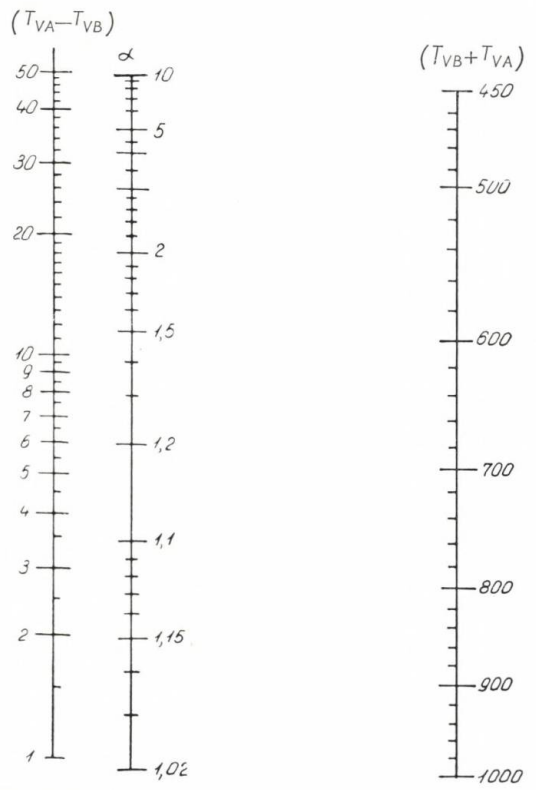


Fig. 3. Estimarea volatilității relative α din temperaturile normale de fierbere.

binar p_A și p_B, la temperatura medie de distilare $T_{\text{med}} = \dfrac{T_{VA} + T_{VB}}{2}$:

$$\ln p_A = 10{,}6\left(1 - \frac{T_{VA}}{T_{\text{med}}}\right) \tag{9}$$

$$\ln p_B = 10{,}6\left(1 - \frac{T_{VB}}{T_{\text{med}}}\right). \tag{10}$$

Cunoscînd presiunile de vapori p_A și p_B pentru media temperaturilor sistemului, se poate calcula volatilitatea relativă $\alpha = \dfrac{p_A}{p_B}$ la temperatura medie

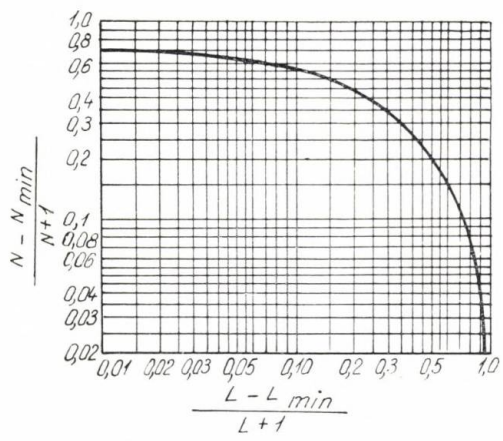


Fig. 4. Relația dintre reflux și numărul de talere teoretice.

cu relația:

$$\ln \alpha = 10{,}6\frac{T_{VB} - T_{VA}}{T_{\text{med}}} = 21{,}2\frac{T_{VB} - T_{VA}}{T_{VB} + T_{VA}}. \tag{11}$$

Trecînd la logaritmi zecimali se obține relația (4).

În acest fel s-a ilustrat deducerea ecuației (4) și limitările impuse de aproximările care s-au introdus prin relațiile din care a fost dedusă.

Volatilitatea relativă odată calculată cu ecuația (4) sau citită pe nomograma din figura 3, din temperaturile normale de fierbere se pot calcula $N_{\min}$ și $L_{\min}$ cu ecuațiile (2) și (3), respectiv nomogramele din figurile 1 și 2.

Rezultă că dispunem de o metodă de a calcula $N_{\min}$ și $L_{\min}$ numai din temperaturile normale de fierbere, ceea ce prezintă o mare utilitate, chiar dacă nu duce decît la rezultate aproximative.

Trecerea de la $N_{\min}$ și $L_{\min}$ la refluxul real L și la numărul de talere teoretice N corespunzător se face cu ajutorul metodei lui Gilliland. Relația lui Gilliland dintre N și L este redată în figura 4 printr-o curbă cu coordonatele:

$$\text{abscisa } \frac{L - L_{\min}}{L + 1};$$

$$\text{ordonata } \frac{N - N_{\min}}{N + 1}.$$

Fracționarea discontinuă. Determinarea numărului de talere și a refluxului

Metoda de calcul folosită în cazul fracționării discontinue este diferită de cea folosită în cazul fracționării continue din cauza variației continue, în timpul procesului, a compoziției blazului și uneori și a compoziției distilatului (fracționare cu reflux constant).

De aceea în literatură [2] s-a dezvoltat o altă metodă care se bazează pe conceptul de separare standard.

Să considerăm curbele de distilare reprezentate în figura 5, care arată modul în care variază concentrația distilatului, în funcție de % distilat. Curbele din figura 5 sînt ridicate în condiții de reflux total, pentru un amestec binar cu $\alpha = 1{,}25$, în coloane cu un număr teoretic de talere variind între 1 și 40 după cum se indică și în figură. Fiind vorba de reflux total, aceste curbe reprezintă cazul-limită al separării celei mai fine posibile în condițiile date.

Studiind figura 5 se poate observa că o creștere a numărului de talere N de la 30 la 40, are un efect foarte slab asupra eficacității separării și nu este deci justificată. Pe de altă parte, micșorînd N sub 20 eficacitatea separării scade rapid, prin mărirea fracțiunii intermediare.

În general fracțiunile intermediare trebuie să fie cuprinse între limitele 0,5 și 10% din șarja inițială. Fracțiuni intermediare sub limita de 0,5% măresc costurile de construcție și de producție în mod nejustificat, iar cele care depășesc limita de 10% duc la separări necorespunzătoare.

Se consideră ca satisfăcătoare din punct de vedere tehnic și economic și se definește *separarea-standard*, separarea reprezentată prin curba *B* și caracterizată printr-o fracțiune intermediară de ~ 10% din șarja inițială și o puritate mai mare de 95% pentru 40% din distilat.

Pentru a găsi o relație între numărul de talere și rația de reflux necesară pentru a realiza separarea unui amestec de volatilitate relativă α, cu o eficacitate a fracționării corespunzătoare noțiunii de separare-standard, definită anterior, s-au construit [2] curbele din graficul reprezentat în figura 6. Acest grafic reprezintă variația lui N în funcție de L, pentru diferite valori ale volatilității relative α, în condițiile impuse de definiția separării-standard.

Analizînd figura 6 se poate constata că N variază în funcție de L în limite destul de largi. Valori prea mici ale numărului de talere nu pot fi totuși compensate prin mărirea refluxului și, în mod similar, o rație de reflux insuficientă este ineficace oricît ar crește numărul de talere.

Separarea-standard se efectuează în condiții bune atunci cînd se respectă următoarele relații între N și L:

$$\frac{2}{3} N \leqslant L \leqslant \frac{3}{2} N, \tag{12}$$

optimul corespunzînd la situația:

$$L = N. \tag{13}$$

Pe lîngă relația dintre L și N diagrama din figura 6 ne dă informații și asupra valorii absolute a lui N, respectiv L, în funcție de volatilitatea relativă α.

Într-adevăr diagonalei diagramei din figura 6 de ecuație $L=N$ îi corespunde următoarea corelație între N și α:

$$N = 2{,}85/\log\ \alpha, \tag{14}$$

iar celor două drepte care delimitează superior și inferior domeniul de variație a numărului de talere și a refluxului pentru o separare-standard le corespund respectiv:

$$L = \frac{2}{3} N \rightarrow N = 3{,}6/\log\alpha\,; \tag{15}$$

$$L = \frac{3}{2} N \rightarrow N = 2{,}3/\log\alpha. \tag{16}$$

Ecuațiile (14), (15) și (16) pot fi transformate, prin intermediul ecuației (4), în relații de calcul al numărului de talere și al refluxului direct din punctul de fierbere al componenților puri:

$$L = N = \frac{1}{3{,}2}\left(\frac{T_{VB} + T_{VA}}{T_{VB} - T_{VA}}\right) \tag{17}$$

fracționarea optimă;

$$L = \frac{2}{3} N,\ N = \frac{1}{2{,}5}\left(\frac{T_{VB} + T_{VA}}{T_{VB} - T_{VA}}\right) \tag{18}$$

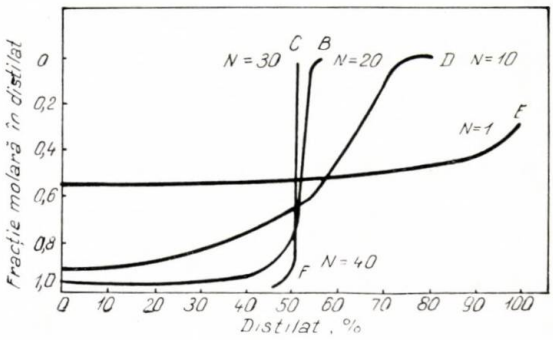


Fig. 5. Curba de distilare discontinuă.

numărul de talere maxim;

$$L = \frac{3}{2} N,\ N = \frac{1}{4}\left(\frac{T_{VB} + T_{VA}}{T_{VB} - T_{VA}}\right) \tag{19}$$

numărul de talere minim.

Ecuația (15) a fost transpusă în nomograma din figura 7.

Distilare simplă discontinuă. Determinarea cantității finale de lichid S_2 sau a concentrației finale x_2

Problemele de calcul pe care le ridică distilarea simplă discontinuă constau în:

— determinarea compoziției și a cantității reziduului;

— determinarea compoziției și a cantității distilatului.

Pentru amestecurile binare, relația dintre cantitatea inițială și finală de lichid din fierbător este dată de ecuația lui Rayleigh [3]:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y - x}. \tag{20}$$

Dacă volatilitatea relativă a componenților amestecului se consideră constantă, y se poate exprima în funcție de α, și ecuația (20) devine:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{1}{\alpha - 1}\left(\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_1}\right). \tag{21}$$

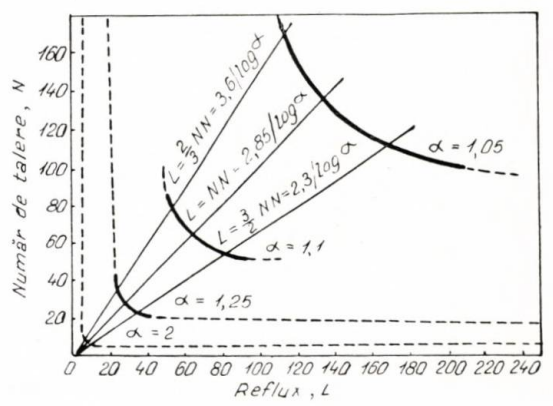


Fig. 6. Numărul de talere și refluxul necesar pentru separarea — standard.

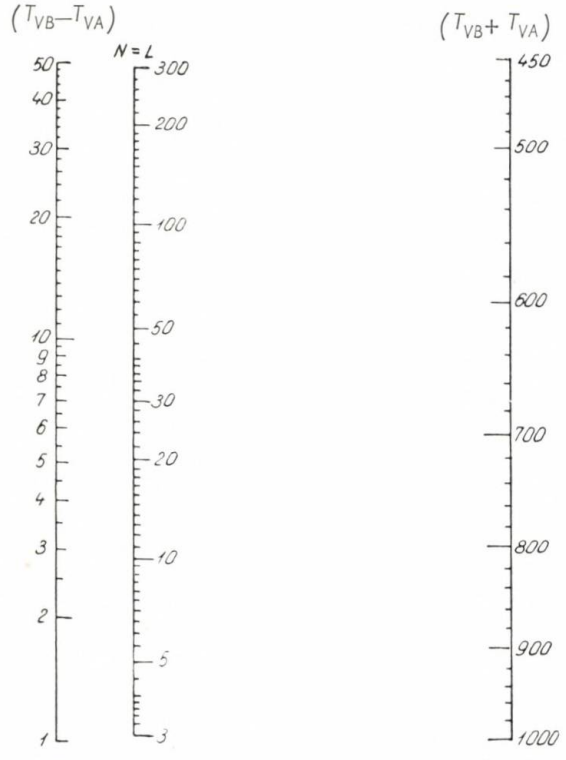


Fig. 7. Estimarea numărului de talere și a refluxului necesar pentru separarea amestecurilor ideale binare. Fracționare discontinuă.

Ecuația (21) este transpusă în figura 8 într-o nomogramă care permite determinarea raportului S_1/S_2, respectiv a concentrației finale x_2 — în funcție de datele problemei — pe baza volatilității relative α.

α se poate estima cu ajutorul nomogramei din figura 3, ceea ce duce, în final, la calculul distilării simple discontinue din temperaturile normale de fierbere ale componenților amestecului distilat.

Determinarea diametrului coloanei de distilare

Coloane cu umplutură. Pe baza datelor experimentale, P l a n o v s k i și K a f a r o v [4] au corelat variabilele care influențează viteza de înecare pe coloane cu umplutură prin ecuația:

$$\log\left[cw_g^2\frac{\gamma_v}{\gamma_l}(9\,810\eta_l)^{0,16}\right]=A-1{,}75\left(\frac{W}{G}\right)^{1/4}\left(\frac{\gamma_v}{\gamma_l}\right)^{1/8} \quad (22)$$

în care:

$A = 0{,}022$ pentru absorbție;

$A = 0{,}125$ pentru rectificare.

Ecuația (22) a fost transpusă [5] într-o diagramă multiplă reprezentată în figura 9, care, prin intermediul vitezei de înecare, permite determinarea vitezei de lucru și a diametrului coloanei cu umplutură (cu ajutorul nomogramei anexate).

Coloane cu talere. Viteza în coloane cu talere poate fi estimată cu ajutorul relației empirice [6]:

$$w_{adm} = K\sqrt{\frac{\gamma_l}{\gamma_v}-1}, \quad (23)$$

unde K este o constantă care depinde de geometria talerului (închiderea hidraulică și distanța dintre talere).

Calculul cu ecuația (23) poate fi efectuat grafic folosind nomograma din figura 10 [7]. Se observă că scara funcțională pentru K nu este divizată, ea constituind ordonata unei diagrame ajutătoare, în care închiderea hidraulică este reprezentată în abscisă, și distanța dintre talere este parametru.

Notații

A — constanta în ecuația Planovski și Kafarov;
a — constanta în ecuația Clausius — Clapeyron, $a = 426{,}9$ kgf. m/kcal;
c — constanta caracteristică pentru umplutură;
G — debitul gravimetric specific al vaporilor, kgf/m². h;
K — constanta caracteristică pentru geometria talerului;
L — refluxul raportat la 1 mol distilat, mol/mol;
L_V — căldura molară de vaporizare, kcal/kmol;
N — numărul de talere teoretice;
p — presiunea de vapori a lichidului, atm;
R — constanta gazelor, 0,8479 kgf m/mol. °K;
S — cantitatea de lichid încărcată în fierbător, kgf;
T — temperatura absolută, °K;
T_V — temperatura absolută de fierbere în condiții normale, °K;
Δ_V — diferența dintre volumul molar al vaporilor și al lichidului, m³/mol;

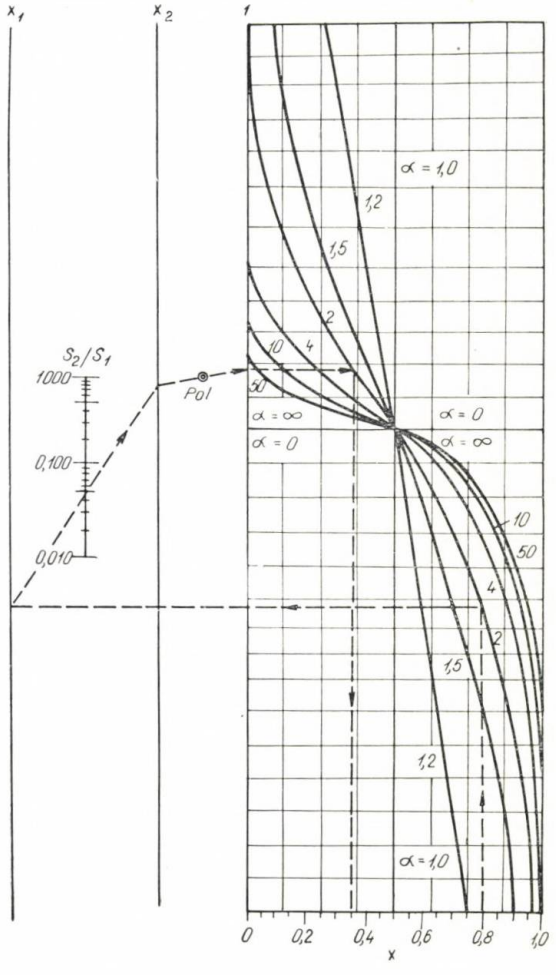


Fig. 8. Nomogramă pentru calculul distilării simple discontinue.

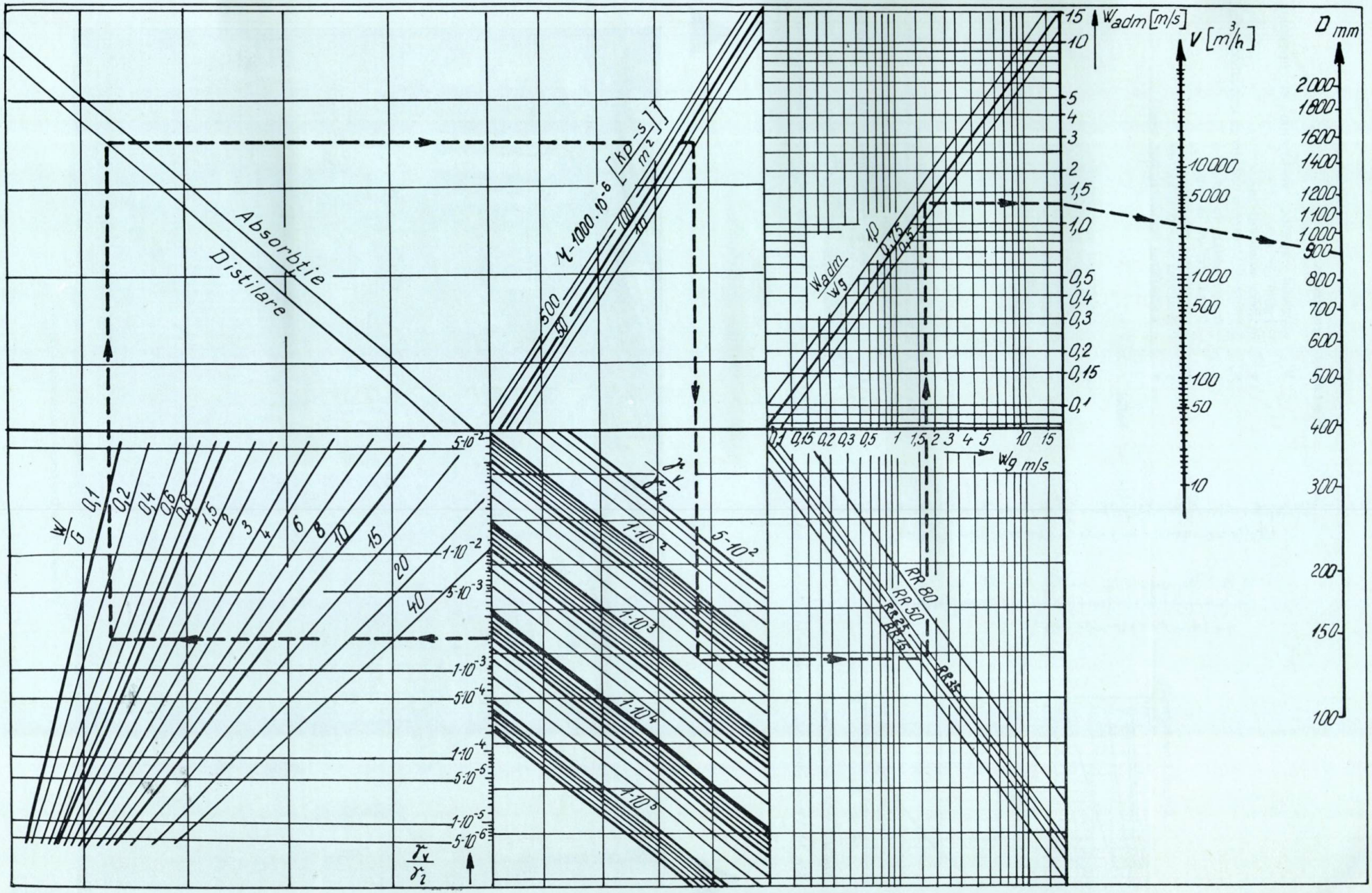


Fig. 9. Diagramă multiplă pentru calculul vitezei vaporilor în coloane cu umplutură.

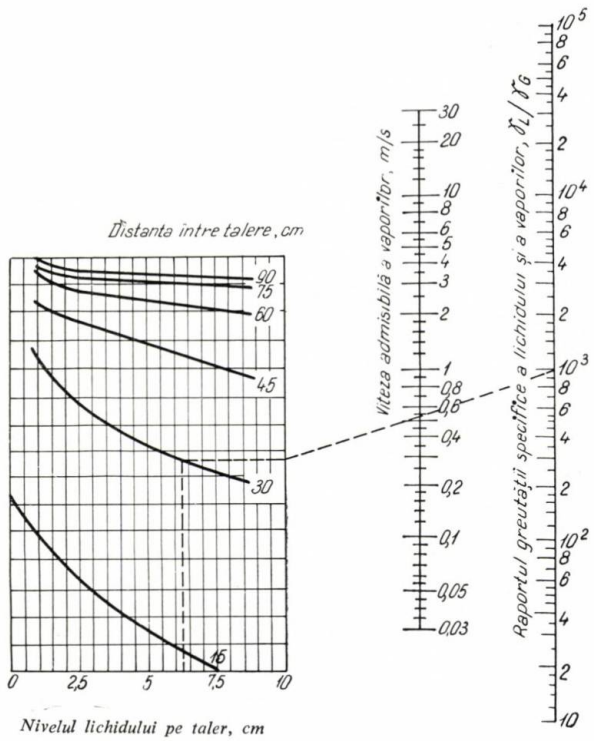


Fig. 10. Viteza admisibilă a vaporilor în coloane cu talere.

Notații *(continuare)*

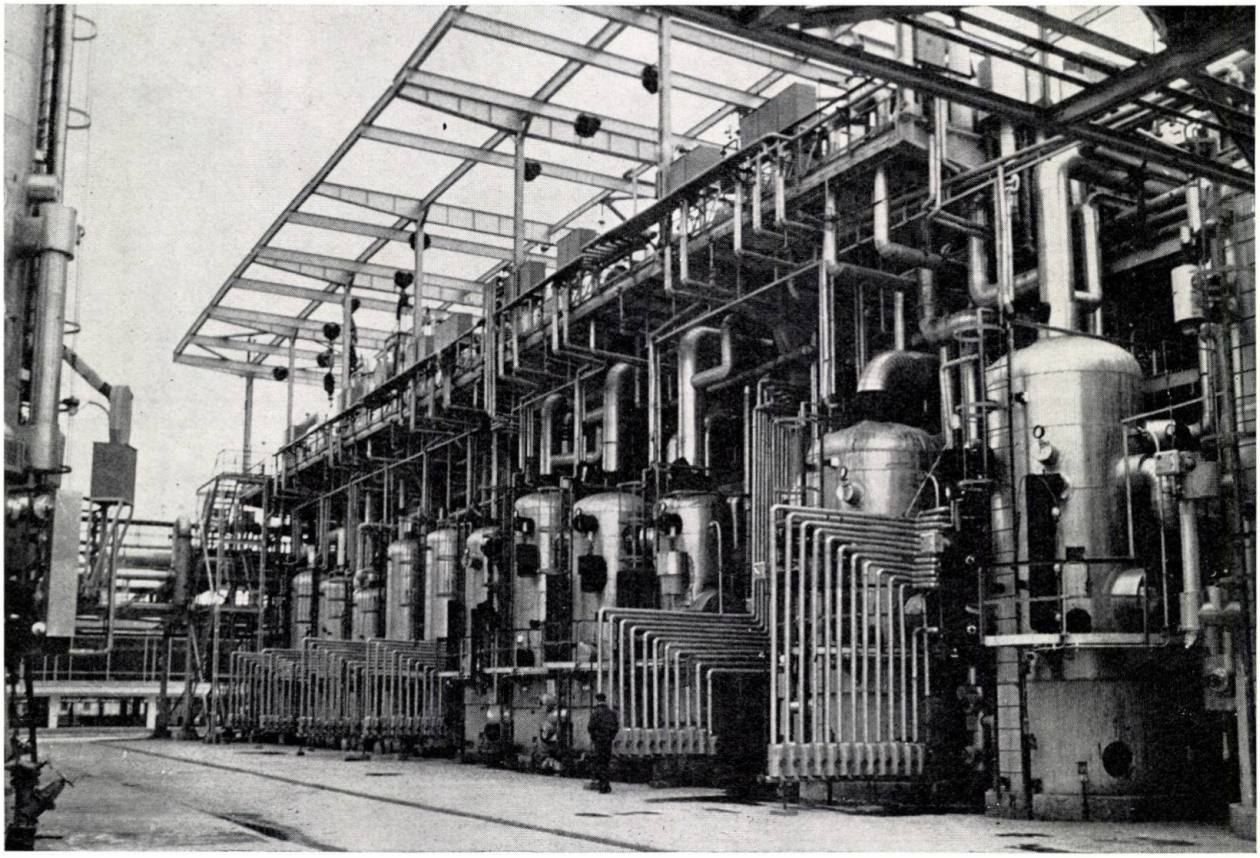
W — debitul specific gravimetric al lichidului, kgf/m². h;
w — viteza admisibilă m/s;
w_g — viteza de înecare în coloana cu umplutură, m/s;
x — fracția molară în lichid;
y — fracția molară în vapori;
α — volatilitatea relativă;
γ — greutatea specifică, kgf/m³;
η_l — viscozitatea lichidului, kgf. s/m²;

Indici

A — component ușor volatil;
B — component greu volatil;
D — distilat;
F — alimentare;
W — reziduu;
V — vapori;
l — lichid.

Bibliografie

1. *** În: I.E.C. 34, nr. 4, apr. 1942, p. 509.
2. Rose, A. și Rose, E. Technique of organic Chemistry — Distillation — Theory, New York, Editor A. Weissberger, 1951.
3. Bratu, Em. Operații și utilaje în industria chimică, București, Editura tehnică, 1962.
4. Kasatkin, A. G. Procese și operații fundamentale în tehnologia chimică, București, Editura tehnică, 1963.
5. *** În: Chem. Technik, nr. 5, mai 1964, p. 82.
6. Perry, J. H. Chem. Engineerings Handbook, New York, Mc. Graw Hill, 1950.
7. Kharbanda, O. P. Nomograms for Chemical Engineers, London, Keywood, 1958.



Un aspect de la Combinatul petrochimic — Brazi.

A. S. Banciu

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ÎN FABRICAREA CLORURII DE VINIL

Clorura de vinil $CH_2 = CH - Cl$ a devenit în ultimii ani unul dintre produsele de mare tonaj ale industriei chimice. Producţia sa pe plan mondial este de aproape 3 mil. t/an şi este în continuă creştere.

Explicaţia este simplă. Principala întrebuinţare a clorurii de vinil (aproximativ 9/10) este la fabricarea cunoscutei materii plastice — policlorura de vinil, care reprezintă în fiecare ţară, ca pondere, locul întîi sau doi (19% în S.U.A., 20% în R. F. Germană, 34% în Franţa, 44% în Japonia etc.). Clorura de vinil se mai întrebuinţează şi la fabricarea de copolimeri, în special împreună cu acetatul de vinil. Ea nu este, însă, utilizată numai în acest domeniu, ci serveşte şi la obţinerea unor produse, ca tricloretan, clorură de viniliden, şi la fabricarea unor răşini perclorvinilice care se folosesc în special în industria lacurilor şi vopselelor.

Creşterea rapidă a producţiei de policlorură de vinil, ale cărei utilizări se extind încă, a necesitat mereu cantităţi mai mari de clorură de vinil.

Astfel, în ultimii ani, pe lîngă vechile procedee de fabricare a clorurii de vinil, care şi ele au fost îmbunătăţite, s-au realizat şi procedee noi, cu ajutorul cărora preţul de cost al acestui important monomer a scăzut şi este încă în scădere.

În cele ce urmează se face o prezentare tehnico-economică a procedeelor actuale de fabricare a clorurii de vinil şi a acelora care sînt în plină dezvoltare industrială pentru viitorul apropiat.

Procedeele de fabricare a clorurii de vinil analizate sînt:

I. Din acetilenă şi acid clorhidric.

II. Din etilenă şi clor.

III. Procedeul mixt (sau combinat) din etilenă, acetilenă şi clor.

IV. Procedee de oxiclorurare, din etilenă (sau benzină) şi clor.

I. Procedeul din acetilenă şi acid clorhidric

Fabricarea clorurii de vinil din acetilenă şi acid clorhidric într-o singură fază se face destul de simplu (fig. 1 a) şi nu rezultă nici un produs secundar, aşa cum se vede din reacţia:

$$CH = CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl.$$

Randamentul este bun, de peste 90%, iar aparatura industrială nu este complicată. Este necesar un exces de 10% acid clorhidric faţă de cantitatea teoretică.

Consumurile specifice sînt prezentate — după diferite surse — în tabela 1 şi se poate uşor constata că ele variază pentru o tonă de clorură de vinil între 426 şi 460 kg acetilenă şi 600—707 kg acid clorhidric, ceea ce revine la un randament de 91—98% pentru acetilenă şi 80—94% pentru acid clorhidric.

Tabela 1

CONSUMURILE SPECIFICE LA FABRICAREA UNEI TONE DE CLORURĂ DE VINIL, kg

	Teoretic	1	2	3	4	5	6
Acetilenă	416	440	430	450	460	426	450
Acid clorhidric	584	600	690	670	700	707	620

1. Faits, W. Z. Kayes şi Clark, R. L. Industrial Chemicals.
2. Isard, W., Schooler, C. V. şi Victorin, T. Industrial Complex. Analysis and Regional Development, N. Y. 1959
3. Iukelson, J. Tehnologia sintezei organice de bază. Ed. tehnică, 1960.
4. *** Chem. Industrie International, sept. 1964.
5. *** Chemik, nr. 11, 1961.
6. *** Chemical Week, 22 aug. 1964.

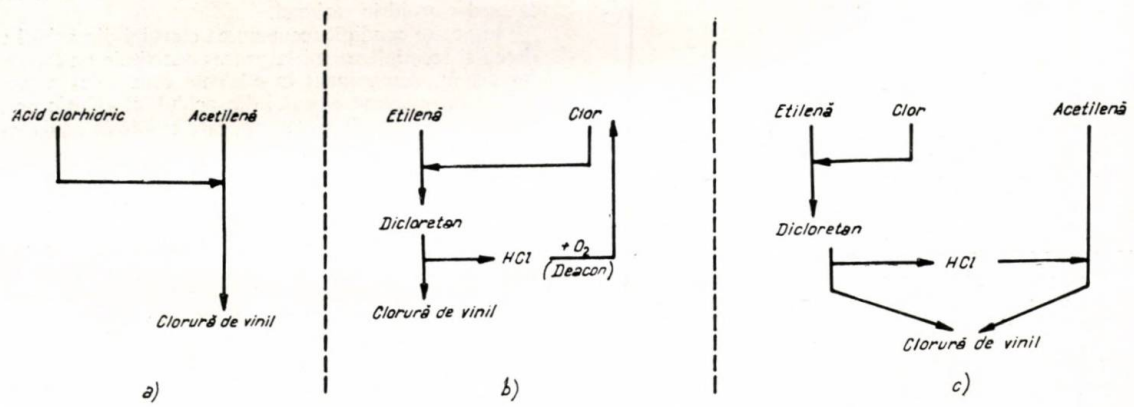


Fig. 1. Procedeele de fabricare a clorurii de vinil:
a — procedeul din acetilenă şi acid clorhidric; *b* — procedeul din etilenă şi clor (cu recuperarea acidului clorhidric); *c* — procedeul combinat (mixt) din etilenă, acetilenă şi clor.

Tabela 2

Materii prime	Cost supra-unitate, $/t	Consum specific la t CV	Costul CV, $/t
Acetilenă	200	0,450	90,0
Acid clorhidric	38	0,620	23,6
Total	—	—	113,6

Scăderile acestui procedeu nu provin din procesul tehnologic, ci numai din cauza costului materiilor prime şi, mai ales, al acetilenei.

Este evident că acetilena din carbid, din cauza costului ridicat, nu mai poate fi utilizată în mod economic, deoarece ea revine (în cazul cînd carbidul este cumpărat) în S.U.A. la 350—380 $/t, şi chiar atunci cînd este fabricată în cantităţi mari revine la 280—320 $/t.

Costul acetilenei petrochimice variază în S.U.A., după capacitatea instalaţiilor, procedeele de fabricaţie şi condiţiile locale, între 210 şi 280 $/t; producătorii americani speră că în viitor va putea scădea la 175—220 $/t. Folosind procedeul oxidării parţiale la capacităţi mari de producţie, se afirmă că s-ar oferi perspectiva de a se putea obţine cu 160 $/t, iar în cazul unor condiţii locale favorabile chiar cu 135 $/t, apropiindu-se astfel foarte mult de preţul etilenei (100 $/t).

Preţul acidului clorhidric este în prezent între 38 şi 44 $/t, iar în condiţii favorabile ar putea să scadă la 25—28 $/t.

Luînd în considerare — ca bază de calcul — consumul specific mediu pentru o tonă de clorură de vinil de 450 kg acetilenă şi 620 kg acid clorhidric, iar costul acestora de 200 $/t la acetilenă şi 38 $/t la acid clorhidric, situaţia este dată în tabela 2.

Aşadar, prin acest procedeu, costul materiilor prime pentru o tonă de clorură de vinil este de 114 $/t (rotunjit).

Adăugînd cheltuielile de producţie, de 22 $/t, şi apoi cele administrative, precum şi beneficiul şi amortizarea, tona de clorură de vinil fabricată revine la 155 $/t.

Materiile prime participă astfel la preţul final al clorurii de vinil cu aproape 3/4 (72,5%).

Acest preţ al clorurii de vinil este aproape acelaşi atît pe piaţa R. F. Germane, cît şi a S.U.A. şi Italiei.

S-ar putea observa că preţul clorurii de vinil pe piaţa internaţională este determinat încă de procedeul acetilenă şi acid clorhidric, iar producătorii care obţin clorura de vinil mai ieftin pe bază de etilenă o vînd la acelaşi preţ cu cea din acetilenă, realizînd astfel beneficii mai mari.

II. Procedeul din etilenă şi clor

Din etilenă şi clor nu se obţine direct clorură de vinil, ci, în prima fază, prin adiţia clorului la etilenă, rezultă dicloretan, care prin piroliză se descompune în clorură de vinil şi acid clorhidric (fig. 1 b), după reacţiile:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl \quad (a)$$

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl \quad (b)$$

Tabela 3

CONSUMURI SPECIFICE LA FABRICAREA UNEI TONE DE CLORURĂ DE VINIL DIN ETILENĂ ŞI CLOR, kg

	Teoretic	1	2	3	4	5
Etilenă	448	525	510	500—600	500	600
Clor gazos	1 132	1 270	1 240	1 150—1 300	1 250	1 900
Acid clorhidric recuperat	580	—	623	550—650	580	950

1. Faits, W. Z., Kayes, P. B. şi Clark, R. L. Industrial Chemicals.
2. Isard, W., Scholler, C. V., şi Victorin, T. Industrial Complex. Analysis and Regional Development N. Y., 1959.
3. *** Chem. Ind. International, sept. 1964.
4. *** Chemical Week, 22 aug. 1964.
5. *** Him. Volokna, nr. 3, 1961.

La reacţia (a) este necesar un exces de etilenă pentru a se evita o clorurare mai adîncă şi se foloseşte drept catalizator un amestec de cloruri metalice (de fier, cupru şi antimoniu).

La reacţia de piroliză (b), care are loc la temperatura de 200—350°C, acidul clorhidric ce rezultă se separă de clorura de vinil prin simplă distilare. Dacă se lucrează la temperatura de 450—650°C şi la presiunea de 35 ata, randamentul de clorură de vinil rezultată ajunge la 95%.

La fabricarea unei tone de clorură de vinil este nevoie, după diferitele modificări aduse acestui procedeu, de 500—600 kg etilenă şi 1 150—1 300 kg clor. La fiecare tonă de clorură de vinil rezultă şi 550—650 kg acid clorhidric deşeu.

Situaţia consumurilor specifice, pe baza acestui procedeu, este prezentată în tabela 3.

Analizat economic, se constată că acest procedeu este indicat numai pentru motivul că etilena are costul pe jumătate din cel al acetilenei (100 $/t etilenă) faţă de 200 $/t acetilenă) iar, calculînd la consumurile specifice medii de 500 kg etilenă şi 1 250 kg clor, rezultă pentru tona de clorură de vinil un necesar de etilenă în valoare de 50 $, faţă de costul acetilenei necesare în procedeul anterior pentru tona de clorură de vinil de 90 $.

Tabela 4

	$/t	kg/t	$/t CV
Etilenă	100	500	50
Clor	60	1 250	75
Total	—	—	125

Avantajul este net în favoarea etilenei, dar consumul mare de clor (1 250 kg/t clorură de vinil) şi costul mai ridicat al acestuia în comparaţie cu cel al acidului clorhidric (60 $/t clor faţă de 38 $/t acid clorhidric) anihilează avantajul pe care îl dă acestui procedeu folosirea etilenei ieftine.

Preţul etilenei variază în S.U.A. între 103 şi 110 $/t, iar în condiţii favorabile se poate socoti la 100 $/t. În Marea Britanie etilena se comercializează la 110 $/t.

Preţul clorului în S.U.A. este între 55 şi 66 $/t, iar în calcule a fost luat la 60 $/t.

Costul materiilor prime pentru fabricarea unei tone de clorură de vinil prin acest procedeu rezultă din datele prezentate în tabela 4.

Utilizînd procedeul etilenă şi clor, clorura de vinil rezultată ajunge în final la aproximativ 160 $/t, deci cu un preţ de cost mai mare decît cea rezultată prin procedeul acetilenă şi acid clorhidric.

Totuşi, procedeul etilenă şi clor este în extindere în toate ţările, în timp ce procedeul acetilenă şi acid clorhidric este staţionar. Explicaţia este simplă. La procedeul etilenă şi clor, la fiecare mol de clorură de vinil rezultă şi un mol de acid clorhidric. Astfel, din clorul folosit, numai jumătate îl regăsim în clorura de vinil rezultată, iar cealaltă jumătate se degradează la acid clorhidric rezidual.

În aceste condiţii, recuperarea clorului din acidul clorhidric deşeu şi recircularea lui în proces constituie un fapt extrem de important, determinant în eficienţa economică a procedeului.

La recuperarea clorului din acidul clorhidric deşeu a fost reactualizat procedeul Deacon, care constă în oxidarea acidului clorhidric după reacţia:

$$4\ HCl + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2\ Cl_2$$

Spre deosebire de procedeul Institutului francez al petrolului (I.F.P.), în care oxidarea acidului clorhidric se face cu amestec de acid azotic şi acid sulfuric, procedeul Shell aduce o modificare esenţială procedeului Deacon, prin utilizarea acidului clorhidric gazos cu aer în strat fluidizat şi a unui catalizator de mare eficienţă, care constă din clorură cuproasă amestecată cu alte cloruri metalice. Astfel, se obţine un amestec de 48% clor, 48% azot şi 4% oxigen (în greutate).

Prezenţa azotului nu afectează reacţia. Reacţia de oxidare, prin acest procedeu, are loc la temperatura de 350—400°C şi se obţine o conversie de 74—78% la fiecare trecere.

Clorul recuperat prin acest procedeu, în aceeaşi instalaţie, revine sub formă gazoasă la 20,5 $/t, iar sub formă lichidă la 33 $/t, în timp ce clorul cumpărat de la altă întreprindere costă 60 $/t.

În aceste condiţii, din clorul folosit ca materie primă aproximativ jumătate trebuie calculat la 60 $/t, iar cealaltă jumătate, care se recuperează şi se foloseşte în proces, la 33 $/t, deci, în medie, costul clorului poate fi luat la 46 $/t, fapt ce duce la ieftinirea clorurii de vinil rezultate şi la obţinerea unui preţ de cost care concurează eficient cu al celei obţinute din acetilenă şi acid clorhidric.

Prin recuperarea clorului şi recircularea lui în proces, ambele materii prime, etilena şi clorul, se folosesc integral, deci ca şi la procedeul acetilenă şi acid clorhidric.

Calculele engleze [1] apreciază costul unei instalaţii de clorură de vinil pe baza procedeului Shell, pentru o capacitate de 50 000 t/an, la 2,1 mil. $, adică o investiţie specifică de aproximativ 40 $/t.

Fabricarea clorurii de vinil prin procedeele menţionate depinde, în primul rînd, de costul materiilor prime utilizate şi, mai ales, de al acetilenei şi etilenei. Procedeele noi care apar, precum şi capacităţile mari ale instalaţiilor în construcţie şi condiţii geografice avantajoase îndreptăţesc speranţa că preţul etilenei şi, în mai mică măsură, al acetilenei vor scădea. În tabelele 5 şi 6 se prezintă [2] variaţia costului clorurii de vinil la diferite preţuri ale acetilenei, etilenei, acidului clorhidric şi clorului. În acest fel, tabelele pot fi cu uşurinţă adaptate la condiţiile din diferite ţări sau diferite localităţi din aceeaşi ţară.

Urmărindu-se în tabela 6, coloana I, cifrele care dau costul clorului, se poate vedea că de la preţul de 40 $/t apar costurile clorului recuperat din acidul clorhidric deşeu. Astfel, tendinţa de scădere a preţului clorurii de vinil este mult mai vie atît în direcţia reducerii costului etilenei (pe orizontală), cît şi în direcţia scăderii preţului clorului (pe verticală).

În figura 2 sînt centralizate grafic principalele date din tabelele 5 şi 6, pentru a se putea compara costul clorurii de vinil rezultate din diferitele materii prime prin variaţia preţurilor acestora.

III. **Procedeul mixt: din etilenă, acetilenă şi clor**

Acest procedeu realizează o combinare eficientă între cele două procedee prezentate, etilenă şi clor şi acetilenă şi acid clorhidric (fig. 1 *c*).

Acidul clorhidric deşeu, rezultat la procedeul etilenă şi clor, în loc să fie folosit la recuperarea clorului — operaţie care necesită cheltuieli — este utilizat la reacţia de adiţie cu acetilena, din care, după cum se ştie, rezultă tot clorură de vinil.

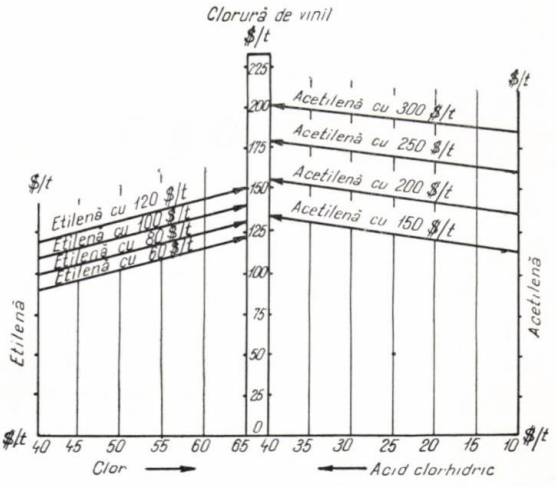


Fig. 2. Costul clorurii de vinil la diferite preţuri ale materiilor prime consumate.

Reacţia principală şi reacţiile secundare ale acestui procedeu sînt:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl \quad (a)$$

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl \quad (b)$$

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl \quad (c)$$

Reacţiile ar putea fi centralizate într-una singură:

$$CH_2 = CH_2 + CH \equiv CH + Cl_2 \rightarrow 2\ CH_2 = CHCl$$

Se înlătură, deci, cheltuielile de recuperare a clorului, dar acest procedeu are dezavantajul unui cost mai ridicat al acetilenei, faţă de procedeul în care se foloseşte numai etilenă.

La utilizarea acestui procedeu sînt necesare două reactoare, unul pentru acetilenă, celălalt pentru etilenă, fiecare lucrînd cu jumătate din capacitatea totală a instalaţiei, fapt care măreşte cheltuielile de investiţie, dar oferă în schimb marele avantaj de a se putea folosi oricare dintre materiile prime disponibile: acetilena sau etilena, sau ambele. Este necesar să se găsească posibilitatea de a se putea produce în aceeaşi instalaţie atît acetilenă cît şi etilenă.

Tabela 5

COSTUL UNEI TONE DE CLORURĂ DE VINIL LA DIFERITE PREŢURI ALE ACETILENEI ŞI ACIDULUI CLORHIDRIC, $/t

		Preţul, $/t					
		Acetilenă 350	300	250	200	150	100
		Costul acetilenei necesare pentru 1 t clorură de vinil					
		158	134	112	90	68	45
Acid clorhidric, $/t	$/t consumat						
40	25	225	201	179	157 →	135	112
30	18,5	218	195	173	150	129	106
20	12,4	213	189	167	145	122	100
10	6,2	206	182	160	138	116	94

Observaţie. Calculele au fost făcute la consumul specific de 450 kg acetilenă şi 620 kg acid clorhidric pentru o tonă de clorură de vinil.

Tabela 6

COSTUL UNEI TONE DE CLORURĂ DE VINIL LA DIFERITE PREŢURI ALE ETILENEI ŞI CLORULUI, $/t

		Preţul, $/t						
		Etilenă 120	110	100	90	80	70	60
		Costul etilenei necesare pentru 1 t clorură de vinil						
		60	55	50	45	40	35	30
Clor, $/t	$/t consumat							
65	82	151	146	141	136	131	126	122
60	72	145	140	135 ↓	130	125	120	114
55	69	139	134	129	124	119	114	109
50	62	132	128	121	118	112	108	102
45	56	126	122	115	112	106	102	96
40	50	120	116	110	106	100	96	90

Observaţie. Calculele au fost făcute la un consum specific de 500 kg etilenă şi 1 250 kg clor pentru o tonă de clorură de vinil.

Tabela 7

	Teoretic [1]	S.B.A. [2]	U.R.S.S. [3]	Cost, $/t	Cost pe 1 t CV
Etilenă	224	330	320	100	33
Acetilenă	208	210	230	200	21
Clor	568	630	750	60	37,8
					118,8

1. Consumul teoretic este calculat pentru cantităţi egale de clorură de vinil: 500 kg pe bază de etilenă şi 500 kg pe bază de acetilenă.
2. *** Chem. Ind. International, sept. 1964.
3. *** Him. Volokna, nr. 3, 1961.

Pentru aceasta pare extrem de indicat procedeul S.B.A. (Société Belge de l'Azot), care, pe bază de materii prime petroliere sau de gaze naturale, duce la fabricarea concomitentă atît a acetilenei cît şi a etilenei. Prin acest procedeu, numit şi N.O.C. (denumire care provine de la materia primă folosită — Naphta, Oxygen and Chlorine), este posibil ca raportul acetilenă : etilenă care alimentează instalaţia să fie calculat corespunzător consumurilor specifice. Alt avantaj al acestui procedeu este că se pot folosi şi etilenă şi acetilenă diluate, nemaifiind necesare separarea şi purificarea lor.

Acest procedeu combinat oferă şi posibilitatea fabricării altor produse, dintre care menţionăm în special tricloretanul şi cloroprenul.

După aprecierile specialiştilor societăţii S.B.A. [3], costul clorurii de vinil rezultate prin acest procedeu este cu 18% mai scăzut decît prin procedeul care necesită separarea acetilenei de etilenă şi cu 10% mai mic faţă de procedeul prin care se fabrică acetilenă din metan şi etilenă din benzină.

Consumurile specifice de materii prime pe baza procedeului mixt sînt date, pentru o tonă de clorură de vinil, în tabela 7.

IV. Procedee de oxiclorurare

Oxiclorurarea este aplicată de mult în industria chimică la fabricarea fenolului prin oxiclorurarea benzenului după procedeul Raschig. Ceea ce este nou, este aplicarea acestui procedeu şi la etilenă. Acidul clorhidric este oxidat după metoda Deacon, iar clorul rezultat întră în reacţie cu etilena. Acest procedeu este folosit în S.U.A. de patru firme: Dow Chemical, Monsanto, Goodrich şi Du Pont, aceasta utilizînd oxiclorurarea metanului pentru obţinerea de hidrocarburi clorurate.

În domeniul oxiclorurării, în ultimii ani s-au făcut progrese importante.

Concernul Dow a realizat o modificare a procedeului Deacon pentru regenerarea clorului din acid clorhidric deşeu.

Calculele făcute de specialiştii concernului Dow Chemical arată că acidul clorhidric nu poate în nici un caz să reprezinte mai mult de 70% din valoarea clorului. În general, însă, dacă clorul costă 60 $/t, acidul clorhidric poate fi socotit la 38 $/t. Costul clorului recuperat din acid clorhidric revine în S.U.A. la 27,5—33 $/t.

Societatea Monsanto a realizat oxiclorurarea în strat fluidizat şi foloseşte oxigen în loc de aer. Aceasta probabil şi pentru faptul că societatea posedă şi instalaţii de oxigen, pe care îl foloseşte la fabricarea acetilenei prin metoda oxidării parţiale (procedeul BASF). Costul oxigenului pentru o tonă de clorură de vinil este de 10—14 $/t.

a. Oxiclorurarea pe bază de etilenă

Acest procedeu realizează o simplificare importantă (fig. 3 *a*), care se poate schematiza în reacţiile:

$$2CH_2 = CH_2 + 2HCl + 1/2\ O_2 + Cl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2CH_2Cl{-}CH_2Cl + H_2O \qquad (a)$$

$$2CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow 2CH_2 = CHCl + 2HCl \qquad (b)$$

Acidul clorhidric rezultat se oxidează după procedeul Deacon şi se recirculă, aşa încît reacţiile se pot rezuma astfel:

$$2\ CH_2 = CH_2 + Cl_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow 2CH_2 = CHCl + H_2O$$

În acest fel se face o reducere la jumătate a consumului de clor folosit în procedeul etilenă şi clor, însă este nevoie în reacţie de oxigen. Nu rezultă acid clorhidric deşeu.

Concernul I.C.I. realizează pentru fabricarea clorurii de vinil procedeul oxiclorurării, în care amestecul etilenă — acid clorhidric — aer este în raportul 2:2:1.

Procedeul constă într-o singură treaptă, în care oxidarea acidului clorhidric la clor se face prin metoda Deacon modificată. Catalizatorul nou, foarte activ, este compus din clorură cuproasă şi clorură de potasiu pe suport de diatomită.

Compoziţia gazelor care rezultă din reacţie este însă destul de eterogenă, iar conţinutul de clorură de vinil este de numai 61%. Restul este compus din cantităţi mici de 1,2-dicloretan, 1,2-dicloretilenă, clorură de etil, tricloretan, percloretilenă, iar 28,5% amestec de oxid şi bioxid de carbon. Investiţia pentru o instalaţie de 50 000 t/an este, pe baza procedeului I.C.I., de 6,3 mil. $. Socotind etilena la preţul de 100 $/t, iar acidul clorhidric la 38 $/t, clorura de vinil ajunge la preţul de 138 $/t.

Un element important în economicitatea acestui procedeu este costul recuperării clorului, dar preţul final al clorurii de vinil este comparabil cu cel obţinut prin procedeul Shell.

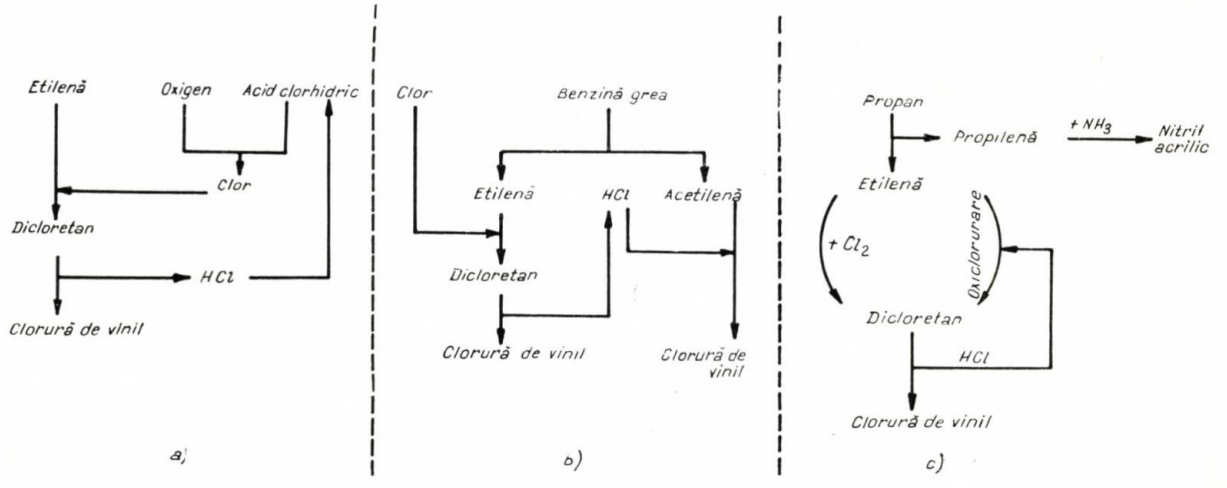


Fig. 3. Procedee de oxiclorurare:
a — procedeul I.C.I. din etilenă, acid clorhidric şi oxigen; *b* — procedeul Kureha din benzină grea şi clor; *c* — procedeul Goodrich din propan.

Tabela 8

PREȚUL DE COST AL CLORURII DE VINIL FABRICATE PRIN DIFERITE PROCEDEE, $/t

Elementele prețului de cost	Costuri luate în considerație	Acetilenă și acid clorhidric		Etilenă și clor (cu recuperare)		Mixt		Oxiclorurare			
								I.C.I.		Kureha	
		kg/t	$/t CV	kg/t	$/t	kg/t	$/t	kg/t	$/t	kg/t	$/t
Acetilenă	200	450	90,0	—	—	210	42,0	—	—	—	—
Etilenă	100	—	—	500	50,0	330	33,0	750	75,0	—	—
Acid clorhidric	38	620	23,6	—	—	—	—	730	27,6	—	—
Clor	60	—	—	1 250	75,0	630	37,8	—	—	710	42,0
Benzină grea	25	—	—	—	—	—	—	—	—	960	24,0
Oxigen	33	—	—	—	—	—	—	—	—	410	13,5
Diverse chimicale	—	—	—	—	—	—	—	—	2,0	—	—
Total	—	—	113,6	—	125,0	—	112,8	—	104,6	—	79,5
Clor recuperat	30	—	—	560	−16,8	—	—	—	—	—	—
Total materii prime	—	—	113,6	—	108,2	—	112,8	—	104,6	—	79,5
Utilități	—	—	22,0	—	15,0	—	14,0	—	8,5	—	12,6
Manoperă și întreținere	—	—	8,3	—	5,3	—	8,5	—	5,5	—	9,0
Amortizări	—	—	11,0	—	6,5	—	12,5	—	19,8	—	16,8
Cost final	—	—	155,2	—	135,0	—	147,8	—	138,4	—	117,9

În prezent, I.C.I. fabrică clorura de vinil pe baza procedeului BASF din acetilenă, dar va trece pe benzină grea și se pare că va folosi și brevetul procedeului japonez Kureha.

Așadar, I.C.I. vrea să păstreze și avantajul procedeului BASF, cu ajutorul căruia se realizează și dizolvanți cloruraţi, și avantajul procedeului Kureha, de a folosi ca materie primă benzina grea.

b. Oxiclorurarea pe bază de benzină

Un interes deosebit pentru acest procedeu se manifestă în special în Japonia și se apreciază că pe baza unei variante a acestui procedeu Kureha se va putea produce clorură de vinil mult mai ieftină, la prețul de 110 $/t, la care, adăugîndu-se costul polimerizării, de 66 $/t, va rezulta policlorură de vinil la prețul de 176 $/t.

Procedeul japonez Kureha, asemănător cu S.B.A., apare cu perspective deosebite. Prin cracarea benzinei se obține un amestec de acetilenă și etilenă (20% în volume), restul fiind hidrogen, metan, oxid și bioxid de carbon (fig. 3 *b*).

Amestecul de gaze este trecut într-un reactor de hidroclorurare, unde acetilena reacționează cu acidul clorhidric gazos, rezultat la piroliza dicloretanului. Clorura de vinil obținută este separată prin spălare cu dizolvanți, iar restul de gaze ce rămîn după ce s-a îndepărtat acetilena — deci etilena și gazele inerte — trec mai departe și reacționează în fază lichidă cu clor, folosind catalizator de clorură ferică dizolvată în dicloretan. Așadar, pe lîngă clorură de vinil din acetilenă rezultă și dicloretan, care, la rîndul său, prin cracare, dă clorură de vinil și acid clorhidric, care după oxidare este trimis în circuit sub formă de clor.

Reglarea amestecului de acetilenă și etilenă se face astfel încît să se evite producția sau consumul suplimentar de acid clorhidric.

Procedeul Kureha se deosebește de procedeul S.B.A. prin faptul că în primul procedeu reacția se desfășoară în fază lichidă, iar în al doilea — în fază de vapori. Acest procedeu japonez a fost pus la punct de către Research Association of Polymere și Kureha, împreună cu Chyoda Chemical Engng. & Construction Co. În prezent, la Nakoso este în funcțiune o instalație cu o capacitate de 30 000 t/an, care a costat, fără teren și lucrări auxiliare, 5,9 mil. $, iar o altă instalație, cu o capacitate de 60 000 t, ar necesita investiții de 8,7 mil. $.

La un preț al materiilor prime de 25 $/t benzină și 60 $/t clor, pentru o instalație cu o capacitate de 30 000 t/an, costul clorurii de vinil este apreciat la 134 $/t, în timp ce la o instalație cu o capacitate de 60 000 t/an el s-ar reduce la 123 $/t, iar la o capacitate de 120 000 t/an, ar reveni la numai 118 $/t.

Tot la acest capitol trebuie menționată și realizarea făcută de societatea B. F. Goodrich Chemicals, care părăsește procedeul de fabricare a clorurii de vinil pe bază de acetilenă din carbid și are în construcție o instalație de mare capacitate la Calvert City, care va intra în funcțiune anul viitor și va costa 25 mil. $. Instalația este un adevărat complex petrochimic, în care clorura de vinil se va fabrica atît pe baza procedeului etilenă și clor, cît și prin oxiclorurarea etilenei. Ceea ce este nou este faptul că această producție este conjugată și cu fabricarea nitrilului acrilic, folosindu-se astfel propilena care rezultă o dată cu etilena, prin cracarea propanului. Capacitatea este de 100 000 t etilenă/an, 240 000 t dicloretan/an, 160 000 t clorură de vinil/an și

Tabela 9

PREȚUL DE COST AL CLORURII DE VINIL, $/t

	I. Acetilenă și acid clorhidric		II. Etilenă și clor	III. Mixt-etilenă, clor și acetilenă		S.B.A. din benzină	Oxiclorurări		
	cu acetilenă din carbid	cu acetilenă petrochimică		cu acetilenă din carbid	cu acetilenă petrochimică		I.C.I.	Kureha	Wulf
Materii prime	159,0	113,6	108,2	134,0	111,8	67,0	104,6	79,5	74,0
Utilități	11,2	22,0	15,0	17,0	14,0	11,2	8,5	17,6	12,0
Manoperă și întreținere	7,0	8,3	5,3	10,0	8,5	8,4	5,5	9,0	3,5
Amortizare	13,5	11,3	6,5	20,0	12,5	23,6	19,8	16,8	25,8
Preț de cost	190,7	155,2	135,0	181,0	146,8	110,2	138,4	117,9	115,3

Prețurile materiilor prime luate în considerație, $/t:

acetilenă din carbid 300; etilenă 100; acid clorhidric 38

acetilenă petrochimică 200; clor 60;

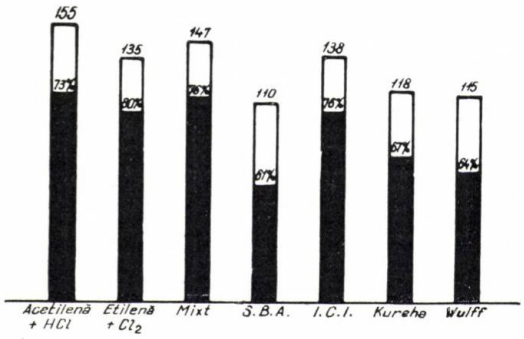


Fig. 4. Ponderea materiilor prime în preţul de cost al unei tone de clorură de vinil.

18 000 t nitril acrilic/an. Cracarea dicloretanului la clorură de vinil se face după procedeul Farbwerke Hoechst A. G. Procedeul folosit este redat în figura 3 *c*.

V. Compararea procedeelor

După această prezentare sumară a principalelor procedee de fabricare a clorurii de vinil, o comparare a lor devine posibilă şi necesară. În tabela 8 au fost centralizate datele pentru fiecare procedeu menţionat, spre a se putea face o desfăşurare comparativă a preţului de cost al clorurii de vinil.

Pentru uşurarea comparaţiei, preţurile materiilor prime luate în consideraţie sînt cele obţinute în instalaţii de mare capacitate, întrucît tendinţa spre o scădere a preţului materiilor prime este vizibilă. Preţurile sînt în general cele de pe piaţa americană, iar acolo unde diferenţele de preţuri din S.U.A. şi cele din ţările Europei au fost mai mari, ele au fost uşor deplasate spre preţurile europene. Este evident că pentru ca diferitele date din procesele tehnologice analizate să fie făcute comparabile, preţurile materiilor prime au fost luate aceleaşi pentru toate procedeele, deşi sursele au indicat pentru unele procedee preţuri diferite.

Din analiza tabelei 8 rezultă că la procedeele în care se foloseşte ca punct de plecare acetilena, fie pentru întreaga cantitate de clorură de vinil rezultată (procedeul I), fie numai în parte (procedeul III), costul clorurii de vinil rezultate variază între 147 şi 155 $/t, în timp ce la procedeele de oxiclorurare (IV *a* şi IV *b*), precum şi la procedeul pe bază de etilenă, cu recuperarea clorului din acid clorhidric, deşeu după metoda Deacon modificată de Shell, costul clorurii de vinil rezultate este mai scăzut (135—138 $/t). Procedeul Kureha oferă clorură de vinil la un preţ şi mai scăzut, dar trebuie avut în vedere faptul că calculele au fost făcute pentru o instalaţie cu o capacitate de 120 000 t/an, care în prezent nici nu există, iar pentru o instalaţie de 30 000 t/an costul clorurii de vinil ar fi de 134 $/t, preţ apropiat de cele rezultate prin celelalte procedee pe bază de etilenă.

În tabela 9 este prezentată o situaţie centralizată puţin diferită de cea din tabela 8.

Costul materiilor prime este totalizat într-o singură coloană şi s-a avut în vedere, pentru procedeele în care intervine ca materie primă acetilena, şi varianta în care acetilena provine din carbid, în comparaţie cu acetilena petrochimică. Este uşor de obsevat diferenţa mare care se reflectă în preţul de cost al clorurii de vinil în cazul acetilenei din carbid. Chiar în cazul cînd acetilena este obţinută petrochimic, clorura de vinil rezultată apare mai scumpă decît atunci cînd se porneşte de la etilenă. Tot în această tabelă s-au menţionat şi procedeele S.B.A. şi Wulf, pe baza cărora, după cum se vede, rezultă clorură de vinil la preţuri foarte apropiate de cel rezultat prin procedeul Kureha.

Calculele mai recente făcute în S.U.A. pentru instalaţii şi mai mari (capacitate 90 000 t/an) arată că acetilena petrochimică poate fi considerată la 178 $/t, şi în acest caz clorura de vinil rezultată va ajunge la numai 136 $/t, faţă de 127 $/t cea rezultată în procedeul de oxiclorurare a etilenei (cu etilenă la preţul de 90 $/t) şi faţă de 134 $/t cea obţinută prin procedeul convenţional de clorurare a etilenei cu recuperarea clorului.

Faţă de noile procedee care au apărut pentru fabricarea clorurii de vinil, nu este surprinzător faptul că preţul policlorurii de vinil a scăzut de la 770 $/t în anul 1955 la 410 $/t în anul 1960 şi la 177 $/t la începutul anului 1965, cu tendinţa de a scădea în continuare.

Bibliografie

1. *** În: European Chemical News **5**, nr. 114, 20 mart. 1964, p. 15; **6**, nr. 136, 21 aug. 1964, p. 27; **6**, nr. 139, 11 sept. 1964, p. 30; **6**, nr. 156, 8 ian. 1965, p. 4; **7**, nr. 158, 22 ian. 1965, p. 26.
2. *** În: Chemical Week **94**, nr. 24, 13 iun. 1964, p. 65; **94**, nr. 34, 22 aug. 1964, p. 158.
3. Braconier, F. Raport ţinut la Congresul mondial al petrolului din iunie 1963, În: Hydroc. Proc. & Petr, Refiner, **43**, nr. 11, noiemb. 1964, p. 140—142.
4. *** În: Hydroc. Proc. & Petrol Refiner **43**, nr. 9, sept. 1964, p. 290—298.
5. *** În: Chemische Industrie International, nr. 3, sept. 1964, p. 94—95; nr. 4, dec. 1964, p 131—133.
6. *** În: Chem. Eng. News **42**, nr. 31, 3 aug, 1964, p. 102—133; **42**, nr. 36, 28 sept. 1964, p. 86.
7. *** În: Brit. Chem. Eng. **9**, nr. 8, 1964, p. 502—504.
8. *** În: Chem. Proc. Eng. **46**, nr. 1, ian. 1965, p. 24.
9. *** În: Oil and Gas Journal **62**, nr. 42, 13 oct. 1964, p. 118—119; **63**, nr. 7, 15 febr. 1965, p. 56.
10. *** În: Chemical Age, **91**, nr. 1 343, 6 iun. 1964, p. 899.
11. *** În: Izdatelstvo Ekonomiceskaia Literatura, Moscova, 1961, p. 7—65.
12. *** În: Chemische Industrie **16**, nr. 6, iun. 1964, p. 406—408.
13. *** În: Chemical Trade Journal **154**, 5 iun. 1964, p. 809.

V. Zăgan

UTILIZAREA CĂLDURILOR DEȘEU PENTRU PRODUCEREA FRIGULUI

Utilizarea frigului în industria chimică, petrolieră, alimentară, metalurgică și în medicină a devenit tot mai importantă pe măsura progresului tehnic în ramura industrială respectivă.

Problema de bază este utilizarea căldurilor reziduale în instalațiile frigorifere, necesare liniilor tehnologice în toate domeniile industriale.

Este de remarcat că, în ultimul timp, s-a constatat o altă problemă legată de frig, și anume sărăcirea apelor subterane, apărînd astfel necesitatea înlocuirii lor prin ape recirculate într-o instalație de frig artificial.

Frigul artificial poate fi produs prin mai multe metode. În cele ce urmează ne vom ocupa în special de procedeul de producere a frigului artificial prin sistemul cu absorbție, care poate utiliza căldurile reziduale existente pe platformele industriale, călduri care, de cele mai multe ori, sînt pierdute.

Particularitatea principală a instalațiilor frigorifere prin absorbție este consumul de energie electrică redus, care reprezintă circa 5—10% din cel al sistemului de compresiune.

Sistemul de producere a frigului prin absorbție (fig. 1) se bazează pe separarea amoniacului dintr-o soluție bogat amoniacală prin încălzirea acestuia într-un generator *1*; după rectificare, amoniacul se lichefiază într-un condensator *2* și apoi este depozitat într-un rezervor *3*. De aici amoniacul trece într-un vaporizator *4*, unde se vaporizează, absorbind căldura din mediul înconjurător, gazele fiind absorbite de soluția amoniacală săracă, care a venit în absorbitorul *5* din generator. Soluția care absoarbe gazele de amoniac se îmbogățește, și cu ajutorul unei pompe speciale *6* și este retrimisă în generatorul *1*.

O instalație frigoriferă prin absorbție este deci o înlănțuire de schimbătoare de căldură statice, cu o presiune maximă de 16 at, avînd o singură piesă în mișcare, pompa specială *6*.

Încălzirea generatorului de amoniac *1* se poate efectua cu orice sursă de căldură care poate să producă căldura necesară pentru realizarea frigului. Pentru producerea unei kcal de frig sînt necesare circa 2—3,5 kcal de căldură.

Această cifră de control depinde de o serie de factori inițiali.

Agentul clasic de încălzire a acestor tipuri de instalații frigorifere este aburul de diverse presiuni. Instalația de frig prin absorbție devine economică numai dacă aburul provine de la:

a) contrapresiunea turbinei;
b) evacuarea dintr-o mașină cu abur;
c) un cazan recuperator.

Avantajele încălzirii generatorului de amoniac cu abur constau în utilizarea automatizată a aburului, în funcție de sarcina frigorifică, în utilizarea de suprafețe de încălzire relativ mici pentru generatoare.

Ca generator de amoniac se folosesc, în general, generatorul de tip vertical cu un sistem de țevi multitubulare cît și orice alt sistem prevăzut cu țevi încălzite cu abur (fig. 2). Transferul de căldură este îmbunătățit la tipul prevăzut cu circularea în contracurent a aburului cu soluția amoniacală. Timpul de punere în funcțiune este foarte redus.

O altă categorie de călduri reziduale care pot fi valorificate în aceste instalații sînt gazele de evacuare fierbinți din cuptoarele industriale și focării sau chiar cele rezultate de la cazanele recuperatoare de căldură. Limita inferioară a temperaturii utilizabile este de circa 150—200°C. Această temperatură

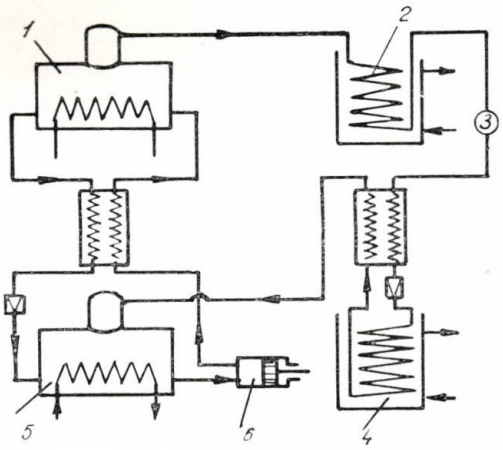
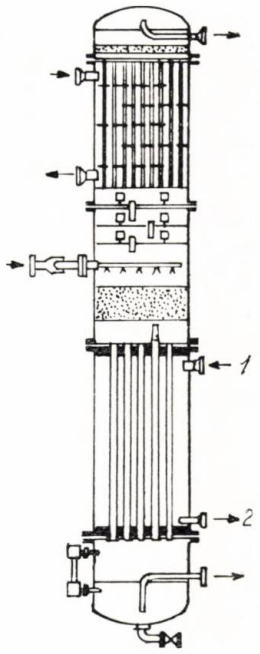


Fig. 1. Schema unei instalații frigorifere prin absorbție într-o treaptă:
1 — generator de amoniac; *2* — condensator; *3* — rezervor; *4* — vaporizator; *5* — absorber; *6* — pompă de soluție.

Fig. 2. Generator vertical de amoniac: →
1 — abur; *2* — condensat.



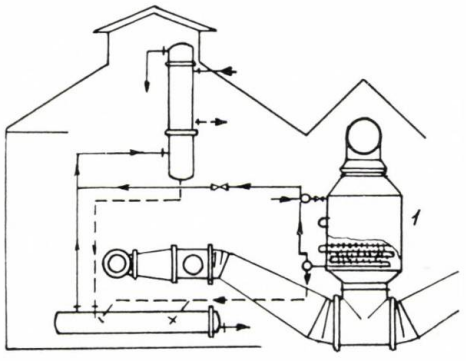


Fig. 3. Generator de amoniac cu ţevi aripioare:
1 — generator.

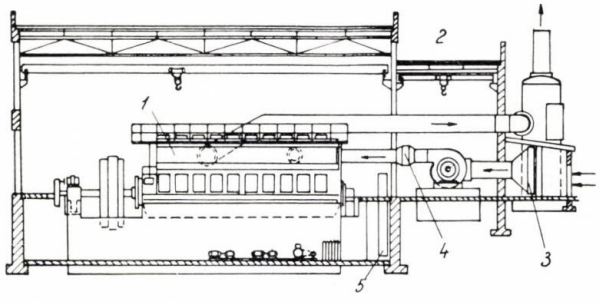


Fig. 4. Utilizarea gazelor de la un motor Diesel la un generator de amoniac al unei instalaţii frigorifere prin absorbţie:

1 — motor Diesel; *2* — generator de amoniac; *3* — răcitor anterior de aer; *4* — răcitor final de aer; *5* — răcitor de ulei şi schimbător de căldură.

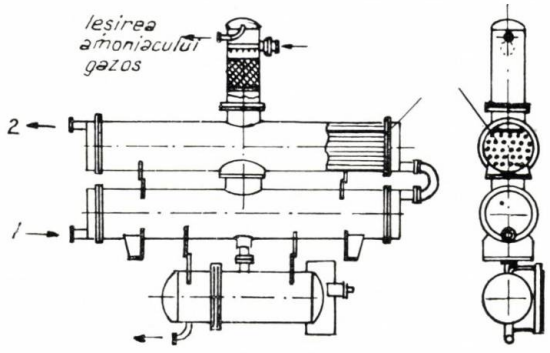


Fig. 5. Generator pentru lichide vîscoase:
1 — intrarea fluidului încălzitor; *2* — ieşirea fluidului încălzitor.

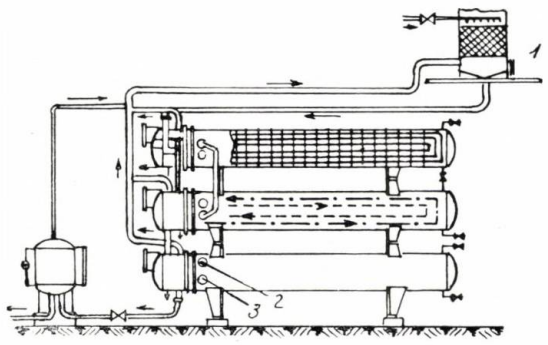


Fig. 6. Generator în cascadă pentru lichide vîscoase:
1 — amoniac gaz; *2* — intrarea fluidului încălzitor; *3* — ieşirea fluidului încălzitor.

determină mărimea suprafeţei de schimb de căldură în generatoarele de amoniac.

Generatorul de amoniac poate fi, după necesităţile termice, de tipul cu ţevi cu aripioare (fig. 3), şi în cazul utilizării gazelor poate fi montat parţial chiar în coşul de evacuare a gazelor din spatele focarului unui cazan industrial. În aceste sisteme gazele de încălzire circulă în contracurent cu soluţia amoniacală bogată.

În ceea ce priveşte utilizarea căldurilor de evacuare a maşinilor cu ardere, se precizează că acestea sînt mai puţin practice deoarece numai 30% din aceste călduri reziduale se pot utiliza efectiv, restul transformîndu-se în energie mecanică efectivă şi în apă de răcire. Gazele reziduale au o temperatură cuprinsă între 400 şi 800°C; din cauza acestui inconvenient, aceste gaze sînt mai economic utilizate la cazane recuperatoare, producătoare de vapori, decît în instalaţii de frig prin absorbţie. În cazul cînd totuşi se utilizează aceste călduri reziduale, ele trebuie mai întîi transformate în abur şi apoi utilizate în mod obişnuit în generatoare multitubulare în instalaţiile frigorifere prin absorbţie.

Capacităţile frigorifere obţinute prin recuperarea acestor gaze de la motoarele cu ardere sînt destul de neînsemnate pentru industria chimică şi petrolieră, unde se necesită milioane de kcal/h.

În cazul acestor recuperări, în special la motoarele Diesel, în figura 4 se arată o cuplare realizată în S.U.A. între un motor Diesel şi un generator al unei instalaţii frigorifere cu absorbţie. Frigul realizat răceşte în prealabil aerul de spălare care vine în jurul cilindrilor motorului Diesel, realizîndu-se astfel:

— eliminarea parţială a bătăilor;
— ridicarea presiunii medii indicate;
— ridicarea gradului de eficacitate termică a maşinii;
— mărirea capacităţii motorului.

Alte surse de căldură care pot fi transformate în frig sînt lichidele fierbinţi, de exemplu uleiurile fierbinţi, leşiile evacuate fierbinţi şi agenţii lichizi fierbinţi. În cazul utilizării acestor lichide fierbinţi, folosind o răcire a acestora de la 200 la 120°C, în condiţii normale într-o instalaţie frigoriferă prin absorbţie, se obţin 40 000 kcal/h pentru fiecare tonă de lichid fierbinte la o căldură specifică de 1 kcal/kg.°C.

În lucrarea [1] s-a arătat clar că utilizarea frigului artificial în tehnica uleiurilor minerale reprezintă o realizare remarcabilă din punctul de vedere al aplicării tehnicii frigorifice în tehnologia chimică. În acest domeniu, cu problema deparafinării şi a uleiurilor brute prin răcire înaintată s-au ocupat F. E. Cavre, A. C. Kirk, C. V. Linde şi alţii. Mai tîrziu, C. L. Edeleanu s-a ocupat de rafinarea uleiurilor brute aromatice, utilizînd capacitatea selectivă de dizolvare a bioxidului de sulf lichid la frig (—10°C), cu obţinerea unui ulei bun de iluminat. În aceste cazuri instalaţiile frigorifere prin absorbţie într-o treaptă şi în două trepte au fost aplicate avînd în vedere că în rafinării se dispune de o mare cantitate de căldură reziduală, foarte indicată în acest scop.

Foarte util este, de asemenea, să se menţioneze şi aplicarea practică a valorificării altor surse reziduale de căldură, şi anume valorificarea purjărilor de la cazane. Trebuie precizat că construcţia generatoarelor de amoniac într-o instalaţie frigoriferă prin absorbţie care valorifică lichide fierbinţi poate fi de diferite feluri. Dacă lichidele sînt vîscoase se utilizează generatoare de tip orizontal, cu un sistem de ţevi

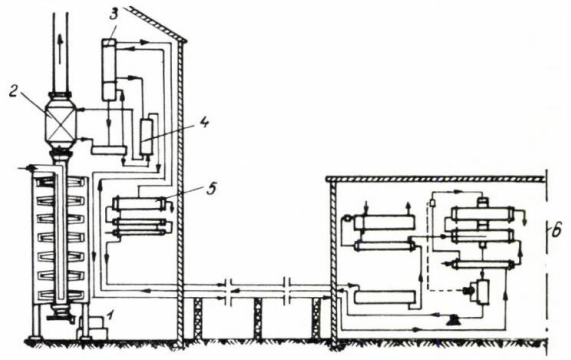


Fig. 7. Instalaţie frigoriferă prin absorbţie, de 250 000 kcal/h la —30°C:

1 — sursă de căldură; *2* — generator de amoniac; *3* — rectificator; *4* — schimbător de căldură; *5* — condensator; *6* — partea de vaporizare.

multitubulare (fig. 5), cu circulația lichidului prin interiorul țevilor. Pentru îmbunătățirea caeficientului de transfer al căldurii s-au construit și generatoare în cascadă (fig. 6) prin care soluția amoniacală circulă în contracurent prin interiorul țevilor, și la capăt soluția prin deversare trece de la o baterie la alta a generatorului.

Aceste generatoare prezintă avantajul că pe lîngă utilizarea fluidelor fierbinți pot fi adaptate pentru vîrfuri de sarcină frigorifică funcționînd chiar cu abur.

Printre căldurile reziduale se pot menționa și căldurile pierdute la stațiile de recuperare a condensului, unde prin detenta acestuia se produce abur de joasă presiune. Într-adevăr, și aceștia pot fi utilizați în instalații frigorifere prin absorbție, dar necesită funcționarea în mai multe trepte și consumuri mai mari de utilități. Utilizarea acestor călduri disponibile de la stațiile de condens se poate face numai în urma unor concluzii tehnico-economice, de la caz la caz, ținînd seama și de cheltuielile de transport al acestor călduri de la mai multe stații de recuperare a condensului.

Se menționează că, în legătură cu valorificarea căldurilor reziduale, în alte țări s-a încercat utilizarea gazului de iluminat sau a gazelor lichefiate, dar acestea sînt prea costisitoare și deci neeconomice. În R.F.G. s-a realizat o instalație frigoriferă prin absorbție utilizînd drept combustibil hidrogenul format la electroliza clorului, realizîndu-se temperatura de — 50°C, necesară lichefierii clorului.

O altă categorie importantă de căldură deșeu o constituie în industria chimică căldura obținută prin arderea gazelor reziduale rezultate din diverse procese tehnologice, de exemplu de la fabricarea amoniacului, fenolului etc., gaze care în general se ard la faclă. Aceste gaze sînt disponibile în cantități mari, avînd puteri calorifice între 1 300 și 6 000 kcal/Nm³. Utilizarea acestor gaze se poate face direct în generatoarele instalațiilor frigorifere prin absorbție, care sînt de construcție similară cu a cazanelor de abur multitubulare, luîndu-se o serie de măsuri speciale.

În această categorie intră instalația frigoriferă cu absorbție de la Combinatul chimic-Craiova.

Pentru concretizarea celor expuse se arată cîteva realizări privind valorificarea căldurilor reziduale pentru obținerea frigului artificial.

În străinătate s-a realizat o instalație frigoriferă cu absorbție, compusă din două unități a 300 000 kcal/h fiecare, executată la o uzină de gaze de conductă. Drept combustibil se folosesc vaporii produși într-un cazan recuperator aferent unor compresoare de gaz de conductă. Cu frigul produs gazul comprimat se răcește la + 5°C și se deshidratează.

În figura 7 este reprezentată o instalație frigoriferă la — 30°C prin absorbție, de 250 000 kcal/h, încălzită cu aer fierbinte. Aerul fierbinte rezultă de la o uzină chimică unde se arde pirita pentru fabricarea acidului sulfuric în cuptoare de prăjire etajate. Frigul este deci un produs economic. La această instalație generatorul de amoniac este de tip cu țevi cu aripioare în care circulă aerul fierbinte.

În figura 8 se reprezintă centrala frigoriferă prin absorbție și ejecție care va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1965 la Combinatul chimic-Craiova și care valorifică gazele reziduale cu oxid de carbon obținute de la fabrica de amoniac. Capacitatea frigorifică la instalația de absorbție care utilizează aceste gaze reziduale este de 6 000 000 kcal/h (2 unități a cîte 3,0 Gcal/h) la — 15°C. O caracteristică a acestei instalații este că la una dintre unitățile de absorbție din centrala de frig a Combinatului chimic — Craiova partea de vaporizare este la 500 m distanță de generatorul de amoniac.

La aceste instalații frigorifere gazele reziduale cu oxid de carbon, cu o putere calorifică de 1 800 kcal/Nm³, sînt arse în generatoare speciale de tip multitubulare, orizontale, cu focare anterioare. Atît procesul de ardere cît și funcționarea instalațiilor frigorifere sînt complet automatizate, funcție de sarcinile frigorifice la consumator.

În figura 9 se reprezintă o instalație frigoriferă prin absorbție, care valorifică uleiurile fierbinți de 200°C; aceasta are o putere frigorifică de 700 000 kcal/h la — 2°C.

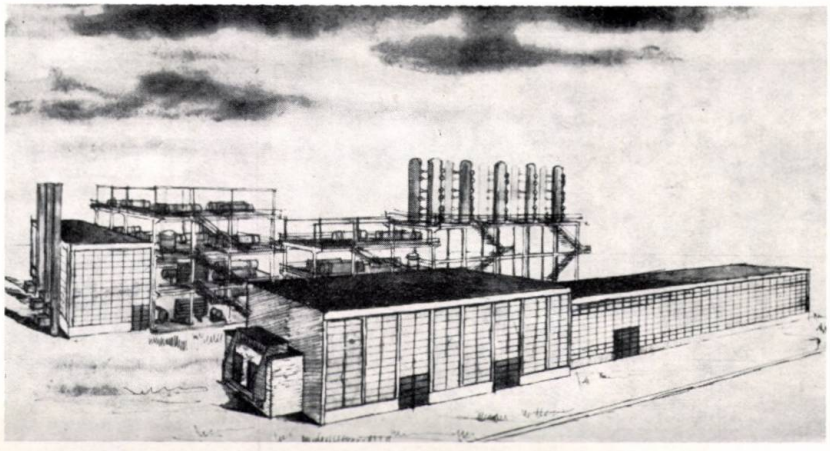


Fig. 8. Instalați frigoriferă prin absorbție și ejecție de la Combinatul chimic — Craiova.

Eficacitatea economică a acestor instalații frigorifere prin absorbție în sistemele în care sînt cuplate cu instalații frigorifere prin compresiune, în scopul compensărilor de energie mecanică și termică, este importantă de studiat și va fi reluată în lucrări viitoare.

În continuare se prezintă ca utilitate practică imediată unii indici de consum la aceste instalații frigorifere prin absorbție.

În figura 10 este dată o diagramă triplă care indică consumurile orientative care pot forma baza studiilor întocmite de institutele de proiectare pentru consumul de energie electrică, de apă de răcire și de căldură necesar la instalațiile frigorifere cu absorbție. Diagramele sînt întocmite pentru o putere frigorifică de 100 000 kcal/h și diverse temperaturi ale apei de răcire. Pentru puteri frigorifice mai mari se face calculul înmulțind proporțional.

De asemenea în diagramă sînt indicate și temperaturile minime utilizate în generator.

Trebuie accentuat că rentabilitatea sistemului de producere a frigului printr-un sistem sau altul depinde, în esență, de cheltuielile de investiție și de cele de exploatare. De aceea comparațiile care se fac trebuie bine analizate, cu atît mai mult cu cît indicii de consum sînt dependenți de o mulțime de factori. Important este de reținut că instalațiile frigorifere cu absorbție nu necesită cantități de apă de răcire mai mari

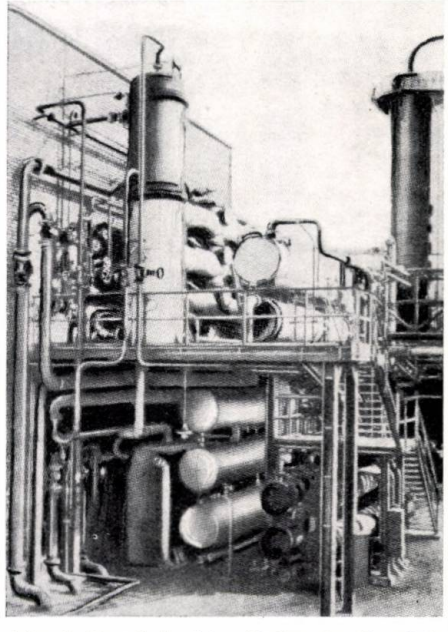


Fig. 9. Instalație frigoriferă prin absorbție de 700 000 kcal/h la — 2°C.

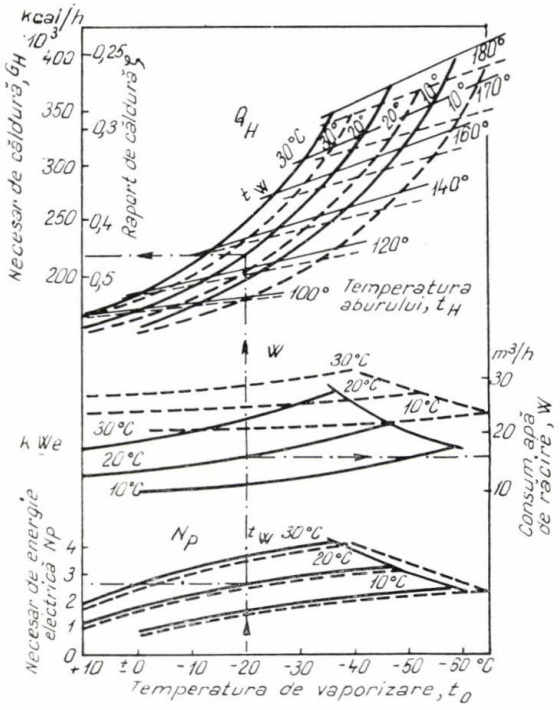


Fig. 10. Diagramă cu consumurile de energie electrică, apă şi căldură pentru instalaţiile frigorifere prin absorbţie:
——— apă de răcire în serie; — — — — apă de răcire în paralel.

decît cele cu compresiune şi că, numai în cazul obţinerii unui randament frigorific mai mare la acelaşi consum de căldură, se poate folosi sistemul de alimentare în paralel a absorbitorului şi condensatorului.

În concluzie, faţă de cele arătate rezultă că hotărîrile date de Inspecţia energetică de stat privind valorificarea căldurilor reziduale în ţara noastră pot fi aplicate în domeniul producerii frigului artificial în instalaţiile frigorifere prin absorbţie.

Este necesar ca institutele de cercetări şi proiectări să propună, acolo unde este cazul, montarea acestor instalaţii frigorifere.

Dat fiind că în străinătate pînă în prezent s-au realizat multe instalaţii de acest fel, ar fi indicat, de asemenea, ca tot prin Inspecţia energetică de stat să se facă o propunere concretă privind executarea şi omologarea în ţară a unei unităţi-etalon de 1 000 000 kcal/h la −15°C, utilizînd gaze reziduale sau lichide fierbinţi, prin schimb de informaţii de specialitate cu ţările avansate în acest domeniu.

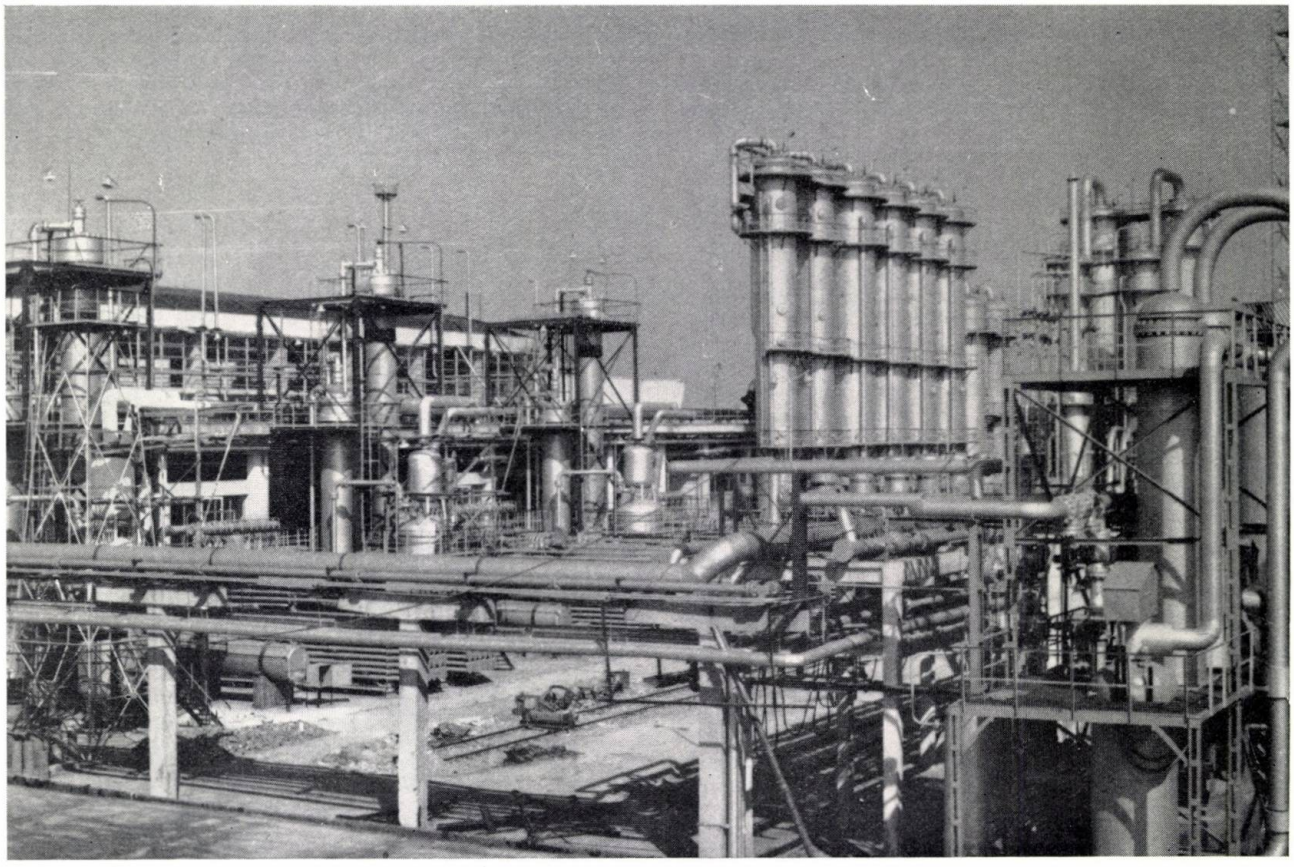
Sectorul chimic a avut o serie de iniţiative în acest domeniu, inclusiv executarea celei mai mari centrale de frig prin absorbţie la Combinatul chimic—Craiova, prin colaborare directă cu firma Mafa-Halle din R.D.G., care este şi furnizorul instalaţiei.

În viitor va trebui rezolvată şi problema preţului nereal al aburului deşeu utilizat în instalaţiile de frig prin absorbţie, care încă nu este reglementat prin dispoziţii legale şi care ar trebui stabilit în funcţie de perioada de utilizare, vara — iarna, sau alte criterii şi care determină concluzii tehnico-economice necorespunzătoare în aceste studii.

Se consideră că în viitorul apropiat această problemă va fi rezolvată şi că indicaţiile publicate vor constitui o îndrumare efectivă pentru cadrele de frigotehnicieni în scopul valorificării căldurilor reziduale la producerea frigului artificial în toate împrejurările în care condiţiile tehnico-economice impun aceasta.

Bibliografie

1. Niebergall, W. Absorbtions Kälteanlagen im Brauereibetrieb. În: Rev. Ind. Berei, **14**, nr. 7/8, 30 ian. 1960, p. 38—41.
2. Richter, K. H. Ausnützung industrieller Abwärme zur Kälteerzeugung mittels Absorptions-Kälteanlagen. În: Kältetechnik **8**, nr. 5, mai 1956, p. 150—155.



Un aspect de la Combinatul chimic — Craiova.

Amalia Caţi, T. Buzatu şi N. Alecu

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI CHIMICE ÎN ŢARA NOASTRĂ

În procesul revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane, chimia deţine un rol deosebit de important. Tehnica actuală impune crearea de către chimie a unor materiale cu proprietăţi structurale superioare, mai tari ca oţelul, mai flexibile şi cu o rezistenţă mai mare decît a cauciucului natural, care să reziste la viteze, presiuni şi frecări tot mai mari. De asemenea, industria chimică contribuie din plin la valorificarea complexă a bogăţiilor naturale, a materiilor prime şi a deşeurilor industriale, transformîndu-le într-un număr variat de produse necesare celorlalte ramuri ale economiei naţionale şi într-o gamă largă de bunuri de consum necesare populaţiei.

Partidul Comunist Român, bazîndu-se pe cunoaşterea legilor de dezvoltare a naturii şi societăţii, a subliniat în mai multe rînduri importanţa industriei chimice în condiţiile actuale şi necesitatea dezvoltării ei într-un ritm rapid, deoarece industria chimică are un rol deosebit în asigurarea economiei naţionale cu materii prime şi materiale de mare importanţă pentru îmbunătăţirea calităţii, lărgirea sortimentelor şi ieftinirea produselor industriale şi a bunurilor de consum. Noile produse sintetice realizate de chimia modernă devin, din ce în ce mai mult, elementele progresului tehnic, care se introduce cu rapiditate în toate ramurile economiei şi în viaţa de fiecare zi.

Industria chimică ocupă un loc important în cadrul ramurilor industriei grele şi are un rol de seamă în dezvoltarea bazei tehnico-materiale a socialismului.

Ţara noastră dispune de bogate resurse naturale pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice: ţiţei, gaze naturale, sare, stuf, minereuri neferoase etc. Folosirea acestor resurse naturale a constituit obiectul preocupărilor unor oameni de ştiinţă români, ca: Petre Poni, Nicolae Teclu, Constantin Istrati, Lazăr Edeleanu, care au efectuat — la sfîrşitul secolului trecut şi începutul celui actual — cercetări remarcabile, cu rezultate interesante, în ceea ce priveşte folosirea industrială a resurselor petroliere. Astfel, este cunoscută metoda «Edeleanu» de extragere a produselor aromatice din resurse petroliere, folosită şi astăzi în multe ţări ale lumii. De asemenea, România face parte din primele ţări din Europa care au folosit gazul metan ca materie primă în industria chimică, la fabricarea negrului de fum (din anul 1932, la Copşa Mică), a amoniacului (din 1937, la Tîrnăveni, şi din 1943, la Făgăraş) şi a formaldehidei (din 1940, la Copşa Mică).

Cu toate acestea, bogatele resurse de materii prime ale ţării şi preocupările savanţilor români nu şi-au găsit utilizarea corespunzătoare în condiţiile regimului burghezo-moşieresc.

Cele mai multe materii prime indigene erau exportate, iar industria chimică existentă în ţară era subordonată în proporţie de peste 70% capitalului străin. Ea se caracteriza prin existenţa unor întreprinderi de importanţă mijlocie, care aveau ca obiect transformarea diferitelor produse minerale în produse chimice (acid sulfuric, sodă calcinată, sodă caustică), chimizarea lemnului şi, într-o proporţie foarte mică, chimizarea gazului metan. În 1939, valorificarea chimică a gazului metan cuprindea sub 0,5% din producţia lui totală. Industria bazată pe sinteza organică era practic inexistentă, lipsind ţara de produse deosebit de importante, ca: medicamente, coloranţi, materiale plastice etc., care erau importate în întregime. De asemenea, benzina cu cifră octanică ridicată, uleiul de mare viscozitate şi alte produse petroliere erau procurate prin import, deşi ele ar fi putut să fie produse în ţară în condiţii mult mai avantajoase.

Cu toate că oamenii de ştiinţă români demonstraseră eficacitatea economică a folosirii gazelor petroliere în prelucrarea chimică, acestea serveau doar drept combustibil.

Sarea, minereurile sulfuroase şi de pirită, necesare producerii de sodă caustică şi de acid sulfuric, nu erau integrate în procesul de valorificare chimică pe măsura cerinţelor.

Deşi bogatele resurse naturale existente în ţara noastră erau cunoscute, producţia de sodă caustică şi de acid sulfuric reprezenta doar 1,9 şi, respectiv, 0,7% din producţia ţărilor europene. Industria de îngrăşăminte chimice era aproape inexistentă, lipsind agricultura de posibilitatea dezvoltării ei intensive.

Astfel, cu toate că România avea numeroase resurse de materie primă şi dispunea de oameni de ştiinţă capabili, în trecut industria chimică a rămas o ramură neînsemnată a economiei ţării.

★

Naţionalizarea principalelor mijloace de producţie a constituit principala premisă economică pentru crearea unei puternice industrii grele.

«Hotărîtoare pentru dezvoltarea ţărilor care au moştenit de la capitalism o stare de înapoiere economică este industrializarea socialistă, singura cale prin care se asigură creşterea armonioasă, echilibrată, pe o linie mereu ascendentă şi în ritm rapid a întregii economii naţionale, sporirea continuă a productivităţii muncii sociale, dezvoltarea intensivă şi complexă a agriculturii, ridicarea sistematică a nivelului de trai al poporului» *.

În politica economică de industrializare socialistă a ţării, P.C.R. a pornit de la premisa că soluţionarea cu succes a sarcinilor dezvoltării economiei naţionale depinde — în primul rînd — de folosirea tuturor posibilităţilor interne ale ţării, prin mobilizarea intensă a propriilor forţe şi prin maxima valorificare a resurselor naturale.

Partidul Comunist Român a integrat procesul dezvoltării industriei chimice din ţara noastră în contextul dezvoltării proporţionale a ramurilor industriale ale ţării, potrivit rolului şi importanţei ei în dezvoltarea forţelor de producţie, precum şi în contextul general al făuririi şi dezvoltării complexului economic naţional unitar, urmărindu-se folosirea raţională şi eficientă a gazului metan, a ţiţeiului, a cărbunelui etc.

---

* Declaraţia cu privire la poziţia P.C.R. în problemele mişcării comuniste şi muncitoreşti internaţionale adoptată de Plenara lărgită a C.C. al P.C.R. din aprilie 1964, Editura politică 1964, p. 31.

Tabela 1

Anii	Pe total industrie		În industria chimică		Ponderea investițiilor din industria chimică față de total industrie, %
	volumul investițiilor, mil. lei	indicele de creștere a volumului investițiilor, %	volumul investițiilor, mil. lei	indicele de creștere a volumului investițiilor, %	
1950	2 751	100	91	100	3,3
1955	7 685	279	497	547	6,5
1959	9 067	330	1 234	1 356	13,6
1963	18 139	659	3 204	3 520	17,7
1964	20 593	749	3 124	3 433	15,2

Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 348—349; 352—353.

Atenția acordată dezvoltării acestei ramuri, în procesul industrializării socialiste, se reflectă în mod deosebit în politica de investiții, fondurile fiind orientate spre reorganizarea și reutilarea întreprinderilor existente și, în special, spre construirea unor combinate mari, dotate cu tehnica cea mai modernă. În cadrul industriei constructoare de mașini, în anii puterii populare, s-a creat o subramură nouă de utilaj chimic, care contribuie la dezvoltarea rapidă a industriei chimice.

Analizînd dinamica investițiilor în industria chimică comparativ cu total industrie, reiese că în perioada 1950—1964, în timp ce volumul investițiilor pe total industrie a crescut de peste 7 ori, volumul investițiilor din industria chimică a crescut de peste 34 ori. În mod absolut, volumul investițiilor în industria chimică a crescut de la 91 mil. lei în 1950, la 3 124 mil. lei în 1964 (tabela 1).

Atenția deosebită acordată industriei chimice, în politica de investiții, se reflectă și în modificarea ponderii investițiilor acordate acestei ramuri, față de total industrie, pondere care a crescut de la 3,3% în 1950, la 15,2% în 1964.

Din cifrele de mai sus reiese și faptul că în anul 1963 volumul investițiilor în industria chimică era de 3 204 mil. lei, iar ponderea față de total industrie era de 17,7%, în timp ce în anul 1964 investițiile destinate industriei chimice scad la 3 124 mil. lei. Această micșorare a investițiilor, față de anul precedent, se explică prin faptul că în această perioadă s-au făcut investiții masive în industria energetică.

Este semnificativ faptul că din total investiții pe industrie, grupa *A* și *B* (exceptînd deci construcțiile, transporturile, agricultura etc.), care au reprezentat în perioada 1960—1964 suma de 81 923 mil. lei, investițiile pentru chimie au fost de 11 813 mil. lei, adică 14,4% din total investiții industriale, pondere întrecută numai de ramura combustibililor, în timp ce în investițiile pentru perioada 1950—1959 chimia ocupa locul 4 — reprezentînd 8,4% din investițiile pe total industrie.

Tabela 2

1938 = 100

	Anii					
	1948	1950	1955	1959	1963	1964
Total industrie	85	147	299	433	741	847
Chimie	101	171	502	948	23 ori	29 ori
Construcții de mașini și prelucrarea metalelor	87	179	496	868	17 ori	20 ori
Metalurgie feroasă	121	190	286	544	10 ori	11 ori
Energie electrică și termică	156	284	576	933	17 ori	21 ori

Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 148—149.

Rezultatele economice ale investițiilor s-au concretizat în creșterea rapidă a producției chimice. Astfel, în perioada 1951—1964, ritmul mediu anual de creștere în industria chimică a fost de 22,3%, deci cu mult superior față de ritmul pe întreaga industrie, care era de 13,3%, cît și față de alte ramuri de bază ale industriei grele, ca: energie electrică și termică — avînd ritmul de 16,5% —, metalurgie feroasă — 13,6% — și construcția de mașini și prelucrarea metalelor — 18,8%.

Ritmul de creștere a producției chimice s-a menținut foarte ridicat în anii șesenalului, în perioada 1960—1964 el fiind de 25,0% față de 14,8% pe total industrie și față de 18,9% în ramura energiei electrice și termice, de 15,9% în metalurgia feroasă, 18,3% în construcția de mașini și prelucrarea metalelor.

Toate acestea au făcut să crească volumul producției chimice în anul 1964 de 29 de ori față de anul 1938, în timp ce volumul producției — pe total industrie — a crescut, în aceeași perioadă, de 8,47 ori (tabela 2).

Tabela 3

1950 = 1

		1955	1959	1963	1964
Raportul dintre indicele de creștere a producției industriei chimice, față de indicele de creștere a:	— producției industriale globale	1,45	1,89	2,59	2,96
	— producției grupei A	1,34	1,62	2,09	2,34

Calculat pe baza datelor din Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 150—151.

Și celelalte ramuri ale industriei grele au cunoscut o creștere rapidă a volumului producției, ca urmare a politicii de industrializare socialistă a țării noastre, ajungînd ca în ramura construcției de mașini să fie de 20 de ori mai mare, în 1964, față de 1938, în metalurgia feroasă de 11 ori, iar în cea a energiei electrice și termice de 21 de ori mai mare, chimia situîndu-se cu mult înaintea acestora.

Creșterea masivă a producției chimice a modificat ponderea acesteia în total industrie. Astfel, ponderea chimiei s-a schimbat de la 2,7% — cît era în anul 1938 — la 9,3%, în anul 1964.

Importanța acordată dezvoltării industriei chimice se reflectă în compararea indicelui de creștere a producției industriei chimice cu cel al producției, atît pe total industrie, cît și al grupei *A* (tabela 3).

Datele prezentate demonstrează că indicele de creștere a producției industriei chimice devansează, atît pe cel al producției industriale globale, cît și pe cel al grupei *A*; această devansare s-a manifestat ca un fenomen permanent și s-a accentuat datorită dezvoltării foarte rapide a industriei chimice, în special în perioada planului șesenal. În anul 1964, indicele de devansare, după cum reiese din calcul, a fost de 2,96, față de total industrie, și de 2,34, față de producția grupei *A*, această devansare fiind cu mult mai mare decît cea din anii 1955 și 1959.

Pe baza investițiilor acordate industriei chimice s-au creat și s-au dezvoltat noi subramuri, cum sînt: industria de fire și fibre sintetice, îngrășăminte, materiale plastice, cauciuc sintetic, carburanți organici, medicamente sintetice etc. Eforturile pentru dezvoltarea industriei chimice au fost orientate, în special, în direcția creării unei puternice industrii petrochimice, asigurării chimizării intense a agriculturii și a producției materialelor sintetice, lărgirii bazei de materii prime necesare industriei grele și producției obiectelor de consum.

O concretizare a acestor orientări se reflectă în dinamica subramurilor industriei chimice în țara noastră (tabela 4).

După cum reiese din tabela 4, în perioada 1950—1963, producția globală a industriei chimice a crescut de 14 ori, din care industria chimică propriu-zisă de 13 ori, iar industria prelucrătoare de cauciuc, materiale plastice și a azbesturilor de 19 ori. În cadrul industriei chimice propriu-zise, cel mai rapid s-au dezvoltat industria chimică de bază (de 14 ori) și industria medicamentelor și a produselor farmaceutice (de 18 ori).

Un accent deosebit s-a pus pe dezvoltarea industriei chimice de bază, care include producția de acizi, baze, săruri organice și anorganice, negru de fum, carbid etc. Acestea sînt materiile prime pentru celelalte subramuri ale chimiei și pentru alte ramuri. În perioada 1951—1963, ritmul mediu anual de creștere a producției industriei chimice de bază a variat între 15 și 25%, reprezentînd în anul 1963 28,1% din ponderea producției întregii ramuri.

Semnificativ în dezvoltarea producției chimice este ritmul rapid cu care s-au dezvoltat unele produse mai importante ale acestei ramuri în perioada planului șesenal (tabela 5).

Se constată creșterea rapidă a produselor de bază menționate, cu ritmuri medii anuale care variază între 14,5 și 47%. Datorită intrării în funcțiune a noi obiective chimice în ultimii ani ai șesenalului, producția obținută în anul 1964 este cu mult superioară față de producția medie anuală din perioada 1960—1964.

Potrivit indicațiilor partidului, s-au creat puternice unități de producție în sectorul petrochimiei: materiale plastice, îngrășăminte, fire și fibre sintetice, dizolvanți, detergenți, coloranți și medicamente. Dezvoltarea rapidă a industriei chimice în țara noastră a permis situarea României în rîndul principalelor țări din lume în privința dinamicii producției acestei importante ramuri.

Creșterea producției globale a industriei chimice românești — în comparație cu alte țări din Europa — reiese și din analiza datelor publicate de statisticile O.N.U. (tabela 6).

Rezultă că producția industriei noastre chimice s-a dezvoltat într-un ritm superior, față de dezvoltarea industriei chimice în alte țări ale Europei, cunoscute în lume prin tradiția în ceeace privește evoluția acestei ramuri

Acest fapt apare și mai concludent dacă analizăm atît sporul producției, cît și ritmul mediu anual de creștere la unele produse principale ale industriei chimice de bază: soda caustică și acidul sulfuric (tabelele 7 și 8).

După cum se vede, luînd ca exemplu numai două dintre principalele produse ale industriei chimice, volumul absolut al producției a cunoscut o continuă creștere, depășind — în 1964 — țări ca R.S.C., R.S.F. Iugoslavia — la soda caustică — care în 1950 aveau o producție mai mare decît țara noastră, precum și țări ca R. P. Ungară, Finlanda — la acid sulfuric. Aceasta se datorește ritmului rapid și ascendent de creștere a producitei acestor produse, care în perioada 1960—1964 a fost în medie de 25,8% la soda caustică și de 15,9% la acidul sulfuric.

Ritmul susținut de dezvoltare a industriei noastre chimice este menționat și în statistica internațională, care arată că dinamica industriei chimice din Republica Socialistă România depășește nu numai media țărilor capitaliste din Europa, ci și pe aceea a țărilor cu industrie chimică tradițională din întreaga lume.

Într-o perioadă relativ scurtă, România s-a situat între principalele țări din Europa cu o industrie chimică dezvoltată.

În planul economic pe viitorii 5 ani, urmărindu-se continuarea neabătută a industrializării socialiste a țării și, în cadrul acesteia, dezvoltarea cu prioritate a producției mijloacelor de producție, concomitent cu creșterea și perfecționarea continuă a producției bunurilor de consum, lărgirea bazei de materii prime, atragerea în circuitul economic a noi resurse, sarcini deosebit de complexe revin și industriei chimice, alături de celelalte ramuri de bază ale industriei grele.

Atenția ce se va acorda industriei chimice, ca ramură de bază a industriei grele, este reflectată de orientarea investițiilor. Din totalul investițiilor industriale de 144 miliarde lei pentru perioada 1966—1970, care sînt de 1,5 ori mai mari față de perioada 1961—1965, 3/4 vor fi acordate pentru energia primară și secundară, metalurgia feroasă și neferoasă, industria constructoare de mașini și industria chimică.

Tabela 4

	1955	1959	1960	1961	1962	1963	1963/1950
Industria chimică	100	198	223	301	383	494	14 ori
A. Industria chimică propriu-zisă	100	204	237	306	379	476	13 ori
din care: industria chimică de bază	100	189	240	336	425	522	14 ori
industria de îngrășăminte	100	363	454	512	770	1 200	—
industria de fibre și fire chimice	100	119	188	256	309	364	5,2 ori
industria medicamentelor și produselor farmaceutice	100	252	245	314	395	498	18 ori
B. Industria de prelucrare a materialelor plastice și azbesturilor cauciucului	100	179	229	287	372	545	19 ori

Dezvoltarea industriei României (culegere de date statistice), p. 264—265.

Tabela 5

Produsul	Producția medie anuală 1960—1964 *	Producția anului 1964	Ritmul mediu anual 1960—1963, %
Sodă calcinată (100% Na_2CO_3) mii t	273	336	33,2
Sodă caustică (100% NaOH), mii t	138	196	27,9
Acid sulfuric (100%), mii t	312	417	14,5
Îngrășăminte chimice (100% substanță activă), mii t	138	219	37,2
Materiale plastice și rășini sintetice 100% (fără rășini folosite la fibre sintetice), mii t	26	48	47,0
Anvelope, mii buc.	1 440	2 653	29,4

* Calculat pe baza datelor din Dezvoltarea industriei României (culegere de date statistice) p. 275 și Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 169—171.

Tabela 6

Țări comparate	1948 *	1959	1961	1964	Ritm mediu anual de creștere 1960—1964, %
Franța	39	100	125	163	10,3
R.F. Germană	23	100	123	172	11,5
Italia	25	100	141	191	13,8
Anglia	60	100	113	139	6,8
Republica Socialistă România	23	100	151	306	25,0

* Față de 1958.

Industria României 1944—1964, p. 521. Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 590—591.

Tabela 7
SODĂ CAUSTICĂ, mii t

Țara	1938	1950	1955	1960	1963	1964	Ritmul mediu anul de creștere 1960—1964, %
Republica Socialistă România	11,8	15,1	23,3	74,2	166,3	195,6	25,8
R.S.C.	22,2*	48,5	82,2	114,8	143,5	144,0	7,5
R.S.F. Iugoslavia	13,7**	18,6	30,7	48,4	70,2	74,9	9,4
R.P.P.	28,2	64,6	102,0	174,0	200,0	214,0	6,1
R. P. Ungară	4,0	9,0	12,0	17,0	39,0	45,0	23,2

* 1937.
** 1939.

Tabela 8
ACID SULFURIC «MONOHIDRAT», mii t

Țara	1938	1950	1955	1960	1963	1964	Ritmul mediu anul de creștere 1960—1964, %
Republica Socialistă România	44	52	92	226	343	417	15,9
R. P. Ungară	40	62	124	164	267	322	16,8
Finlanda	27	88	133	187	334	355	16,2
Norvegia	40	69	78	87	...	...	—1,2
Portugalia	78	148	228	331	416	...	6,8

Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965, p. 605 și 606.

Ca urmare a intrării în funcțiune a noi capacități de producție, producția industriei chimice va crește rapid, devansînd creșterea producției industriale. Astfel, în timp ce producția globală industrială va crește în 1970 cu circa 65%, față de 1965, cu un ritm mediu de 10,5%, producția industriei chimice va fi de 2,3 ori mai mare față de 1965, cu un ritm mediu de 18,5%.

În mod deosebit va crește producția de îngrășăminte chimice — care în 1970 va fi de 3,8 ori mai mare față de 1965 — cu sortimente variate și cu o eficiență economică tot mai ridicată, de fire și fibre sintetice, care în 1970 va fi de 2,2—2,6 ori mai mare față de 1965 etc.

În perioada cincinalului se va pune în continuare un accent deosebit pe chimizarea gazului metan și a produselor petroliere, se va dezvolta industria produselor de bază ale chimiei anorganice, de antidăunători și biostimulatori, de coloranți și medicamente.

Succesele și perspectivele în dezvoltarea industriei chimice reflectă caracterul științific al politicii economice a partidului și statului nostru, de a orienta producția pentru valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării noastre, prin dezvoltarea armonioasă și echilibrată a întregii economii, în vederea ridicării nivelului de trai material și cultural al poporului nostru.

Bibliografie

1. * * * Documentele Congresului al VIII-lea al PCR.
2. * * * Directivele Congresului al IX-lea al PCR cu privire la dezvoltarea economiei naționale în perioada 1966—1970.
3. * * * Dezvoltarea economică a României 1944—1964, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1965.
4. * * * Industria României 1944—1964, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1964.
5. * * * Dezvoltarea industriei României (culegere de date statistice), Direcția Generală de Statistică, 1964.
6. * * * Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1965.

Institutul politehnic Gheorghe Gheorghiu-Dej — București

Un aspect de la Uzina de detergenți „Dero" — Ploiești.

O. Frehden și Susanna Petroianu

O metodă nouă de preparare a reactivului Karl Fischer cu ajutorul sitelor moleculare

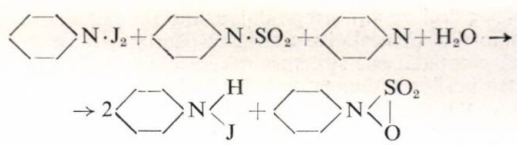
Domeniile în care metoda de determinare a umidității cu ajutorul reactivului Karl Fischer este aplicabilă sau introdusă sînt numeroase.

Întrucît această metodă trebuie considerată cunoscută în prezent, cîștigînd domenii din ce în ce mai largi de aplicare, în cele ce urmează se vor menționa foarte pe scurt principiile de lucru și mecanismul de reacție, în măsura în care sînt necesare pentru înțelegerea principiului de preparare a acestui reactiv.

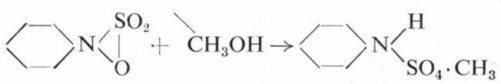
Reactivul Karl Fischer constă dintr-o soluție complet anhidrizată de SO_2 și J_2 într-un amestec de metanol-piridină.

Reactivul se transformă în prezența și sub influența apei din probă în acid sulfuric și acid iodhidric în amestecul de soluții menționat, și iodul elementar, introdus în soluția de titrat, dispare atîta timp cît apa din probă nu este încă consumată. Prima apariție de iod liber în soluția titrată indică sfîrșitul determinării. Punctul final al titrării se stabilește de obicei printr-o indicare electrometrică.

Reacțiile care au loc în cursul titrării sînt următoarele:



și:



Momentul esențial și decisiv pentru reușita preparării reactivului Karl Fischer este evident anhidrizarea completă a componenților.

Conform reacțiilor arătate, corespunde 1 J_2 la 1 H_2O sau 127 g iod la 9 g apă, pentru o soluție reactiv Karl Fischer care conține 127 g J/l; este deci suficientă umiditatea de 0,9% pentru a se consuma tot iodul dizolvat, anihilîndu-se astfel complet eficacitatea reactivului.

În literatura de specialitate se găsesc descrise diferite metode pentru o anhidrizare înaintată a componenților la prepararea reactivului Karl Fischer. Aceste metode destul de complicate, și pe care le vom menționa numai în principiu. nu se pretează decît în mică măsură la prepararea reactivului în cantități mari.

Astfel, anhidrizarea metanolului utilizat se realizează în trei moduri:

1. *Prin prepararea metilatului de* Mg *din* Mg *metalic, activat cu* $HgCl_2$ *sau iod elementar, și apoi tratarea metanolului cu acest metilat, urmată de o fracțiuonare a metanolului anhidrizat cu o coloană înaltă de* 2 m

Reacțiile care au loc conform acestui procedeu sînt:

$$Mg + 2CH_3OH \rightarrow Mg(OCH_3)_2 + H_2 \uparrow$$

și:

$$Mg(OCH_3)_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2CH_3OH.$$

2. *Tratarea metanolului cu sodiu metalic* conform reacțiilor:

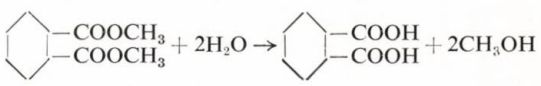
$$Na + 2CH_3OH \rightarrow 2NaOCH_3 + H_2 \uparrow$$

și:

$$NaOCH_3 + H_2O \rightarrow NaOH + CH_3OH$$

urmată, de asemenea, de o distilare fracționată.

3. *Prin introducerea dimetilftalatului în metanol,* care, reacționînd cu urmele de apă din acest metanol, se transformă în acid ftalic și alcool metilic, conform reacțiilor:



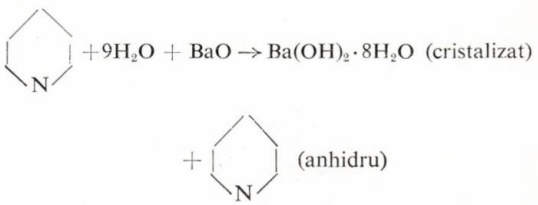
urmată, de asemenea, de o distilare fracționată.

Toate aceste metode, implicînd operații destul de exigente, necesită, bineînțeles, excluderea completă a acestei umidități atmosferice, întrucît gradul de uscare care trebuie atins este de ordinul a 0,03—0,05% H_2O.

Cu totul analog, conținutul de apă în piridină nu trebuie să depășească 0,1%.

Anhidrizarea piridinei se face în aceeași aparatură ca și la metanol, aplicînd două procedee de uscare înaintată, după o preuscare anterioară cu hidroxid de sodiu. Uscarea este urmată de o distilare fracționată.

1. *Fierberea piridinei preuscate sub reflux cu oxid de bariu anhidru, conform reacției*:



Se formează hidroxid de bariu cristalizat și piridină anhidră, care este separată prin distilare.

2. *Prepararea unui amestec azeotrop din piridină și apă prin adăugare de benzen în exces*

Mai întîi distilă la fracționare benzenul în exces, cu punctul de fierbere de 80,0°C, apoi amestecul azeotrop de benzen—piridină—apă (cu 41% H_2O) la 92,3°C. Piridina pură și anhidră, cu un punct de fierbere de 115,6°C, distilă ultima sau este lăsată în balon.

În căutarea unui mod cît mai simplu de lucru, care să se preteze la obținerea de cantități mai mari de dizolvanți anhidrizați, autorii au experimentat uscarea metanolului și a piridinei cu ajutorul «sitelor moleculare».

Întrucît problema sitelor moleculare nu este încă îndeajuns cunoscută și pentru o mai bună înțelegere a procedeului ales, s-a considerat necesară o prezentare mai amplă a principiilor de bază.

« Site moleculare» sînt sorbanţi selectivi, cristalini, care prezintă proprietăţi sorbante deosebite, superioare proprietăţilor sorbanţilor uzuali.

Porii sitelor moleculare, care au diametre riguros identice pentru fiecare tip, comunică cu cavităţile mari din interiorul structurii cristaline, în care pot pătrunde astfel numai molecule cu un « diametru critic» mai mic decît diametrul porilor sitei moleculare respective. Porii şi cavităţile sitelor moleculare formează aproximativ jumătate din volumul total al acestor sorbanţi de tip zeolitic sau apofilitic; ele acţionează asupra moleculelor sorbite cu forţe de tip van der Waals prin valenţe reziduale la fel ca şi sorbanţii uzuali, însă spaţial şi din toate direcţiile, asupra acestor molecule intrate în pori şi cavităţi, şi deci cu o putere multiplă de reţinere.

Zeoliţii (naturali) sînt silicaţi de sodiu-aluminiu cu apa de constituţie, cu formula empirică $Na_2Al_2SiO_3O_{10} \cdot 2H_2O$.

Permutiţii (artificiali) obţinuţi pe cale umedă prezintă o porozitate mult mai fină decît alumino-silicaţii naturali. Permutiţii obţinuţi în anumite condiţii de lucru permit utilizarea lor ca site moleculare, pentru separări şi purificări. Aceste site moleculare sintetice sînt cunoscute sub denumiri simbolice ca A4, A5 şi XI3. Ele sînt alumino-silicaţi cristalini, precipitaţi dintr-un amestec alcătuit din aluminat sau silicat de sodiu şi soluţii de săruri cu ioni de sodiu sau de aluminiu, iar gelurile obţinute astfel au o structură cu pori cu secţiunea de 4,5 sau 13Å, indicate şi în denumirile respective.

Alumino-silicatul de sodiu sintetic, cu constituţia $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot xH_2O$, este sita moleculară A4, care dintr-un amestec de hidrocarburi reţine componente cu molecule mai mici decît acelea ale *n*-propanului. Se poate obţine dintr-un amestec alcătuit de aluminat de sodiu, silicat de sodiu şi hidroxid de sodiu în soluţie apoasă, la care raportul oxizilor respectivi este: $SiO_2 : Al_2O_3 = 1$ şi $Na_2O : SiO_2 = 1{,}6$. Amestecul este încălzit timp de 3 ore la 350°C şi rezultă un produs cu compoziţia care corespunde raportului molar indicat.

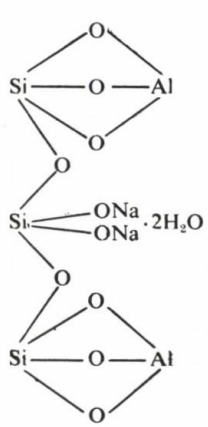
Prin impregnarea acestui zeolit sintetic cu o soluţie de clorură de calciu şi prin uscarea timp de trei ore la 350°C se înlocuiesc 2/3 din Na_2O cu CaO, obţinîndu-se sita moleculară A5, care din amestecul de izoparafine şi aromatice reţine hidrocarburile *n*-parafinice.

Cercetarea structurii cristaline a acestor alumino-silicaţi, în forma hidratată (cu 25—35% H_2O, în greutate), arată alcătuirea lor din unităţi constructive de tipul sodalitic aranjate într-o reţea cubică simplă. Fiecare unitate de sodalit este legată în reţea cu unitatea vecină prin patru punţi de atomi de oxigen.

Sita moleculară X13 are o reţea de tipul diamantului, cu o structură în care aceste unităţi sînt legate coordinativ tetraedric.

Aceste substanţe de tip zeolitic pierd prin încălzire, la o temperatură mai ridicată (350—700°C), apa lor de constituţie, schimbîndu-se şi structura lor chimică şi fizică. Se micşorează suprafaţa lor internă şi, în acelaşi timp, se pierde capacitatea de schimb cationic; se păstrează însă afinitatea mare pentru apă şi capacitatea de reţinere de această apă, care este puternic reabsorbită şi reintegrată în golurile reţelei cristaline.

Formula de constituţie a acestor zeoliţi pe care este bazată structura reţelei cristaline este:

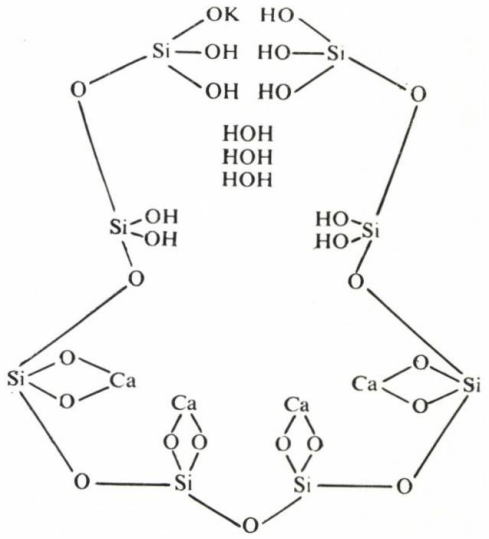


Este vorba de o moleculă tipic stereochimică cu structura reticulară.

Ambii atomi de Al legaţi de oxigen arată gruparea caracteristică de aluminat.

Apofilitul cu formula empirică de $H_9KCa_4Si_3O_{25} \cdot 3H_2O$ are o aşezare structurală chimică inelară, în care atomii de calciu sînt fixaţi şi devin inaccesibili pentru schimb ionic, prin numeroasele complexe atomice din jurul lor, care au caracter negativ.

În cele ce urmează se prezintă formula structurală a apofilitului, un silicat mixt, cu apă de constituţie, fără capacitate de schimb ionic:



Apofilitul, cu toate că are structura de reţea, nu este capabil de a preschimba atomii de calciu sub influenţa cationilor monovalenţi; el păstrează însă capacitatea de a ceda, de a recupera şi de a reintegra în reţeaua lui atomică apă, ca apa de constituţie.

Zeoliţii şi apofiliţii reprezintă deci, în urma configuraţiei lor, baza structurală pentru constituţia reţelelor sitelor moleculare, la care sitele A4 corespund probabil tipului zeolitic, iar sitele A5 tipului apofilitic. Sub denumirea de « site moleculare» se înţeleg deci zeoliţi şi apofiliţi artificiali deshidrataţi, adică alumino-silicaţii alcalini sau alcalino-pămîntoşi a căror caracteristică esenţială este structura microscopică uniformă. Uniformitatea porilor şi dimensiunile lor moleculare fac ca absorbţia să nu poată avea loc decît dacă moleculele absorbite sînt destul de mici pentru a pătrunde prin aceşti pori în interiorul reţelei. Moleculele a căror secţiune critică este superioară secţiunii porilor sînt eliminate. De aceea, acest tip de absorbţie este caracterizat cu numele de « site moleculare». Fenomenul de « sitare moleculară» se încadrează în categoria fenomenelor de hipersorbţie; hipersorbţia în faza lichidă se datoreşte selectivităţii absorbţiei, formării de complecşi intermediari instabili, cu capacitate de descompunere diferită, neavînd nimic comun cu sitele moleculare decît acţiunea forţelor van der Waals, care reprezintă baza pentru ambele fenomene. Sitele moleculare, care în urma acestei selectivităţi geometrice prezintă fenomenul unic de separare extrem de înaintată după dimensiuni, arată, în urma acţiunii forţelor van der Waals exercitate asupra moleculelor intrate în interiorul cavităţilor, în multe direcţii şi cu un caracter spaţial, o selectivitate pronunţată pentru molecule polare (cum este cazul la H_2O). Din această cauză, sitele moleculare pot reţine moleculele sorbite pînă la presiuni mult mai mici şi pînă la temperaturi mult mai ridicate decît sorbanţii uzuali, cu acţiune facilă, folosiţi pînă în prezent pe scară largă, cum sînt cărbunele activ, diverse silicageluri, aluminogeluri şi pămînturi de infuzorii. Sitele moleculare sînt stabile pînă la temperatura de 600°C. Ele nu se dezagregă prin acţiunea apei şi păstrează rezistenţa lor mecanică în stare umedă (în afară de afinitatea lor pentru H_2O ele absorb bine produsele polare, ca de exemplu hidrocarburile nesaturate, cu dimensiuni moleculare corespunzătoare). Sitele moleculare utilizate la uscarea lichidelor păstrează caracteristicile lor şi după contactul cu apă, spre deosebire de silicagel, care se deteriorează, şi de ceilalţi sorbanţi; în majoritatea cazurilor aceştia pierd capacitatea lor sorbantă în urma impurităţilor reactive, care însă nu inactivează sitele moleculare, fiind, de obicei, de o « secţiune critică» mai mare decît cea a microporilor. Ele pot fi folosite

pentru reținerea apei la temperaturi ridicate (și pînă la 250°C) temperatură la care, de exemplu, silicagelul este complet inactiv. Capacitatea de uscare variază, bineînțeles, dacă în afară de apă sînt prezenți alți compuși adsorbiți, în care caz se produce o coadsorbție. În cazuri favorabile, uscarea poate fi avansată la mai puțin de 5—10 p.p.m. apă reziduală. Astfel, sitele moleculare nefiind deteriorate de apă pot fi utilizate fără risc chiar dacă lichidul de deshidratat conține apă sub formă de picături sau vezicule. Ele pot fi folosite pentru deshidratarea atît a dizolvanților polari cît și a celor nepolari, în regim static sau dinamic.

Regenerarea lor se poate face ușor prin încălzire într-un cuptor (regim static) sau într-un curent de gaz inert față de substanțele cu care ele au fost contactate (regim dinamic) la temperaturi de 300—350°C; înaintea fazei de uscare dizolvantul trebuie să fie eliminat cu grijă din coloană.

La început, sitele moleculare pierd însă 25—30% din capacitatea lor de sorbție inițială în cursul calcinării, menținîndu-și apoi capacitatea lor de sorbție reziduală și după mai multe sute de cicluri de sorbție. Aceste site moleculare sînt stabile în contact cu lichide în intervalul $5 < pH < 12$.

Dacă sitele moleculare au fost contactate cu lichide cu volatilitate mică, ele trebuie spălate înainte de uscare cu un dizolvant volatil. Regenerarea după saturarea capacității lor de sorbție față de apă poate fi realizată și la temperaturi mult mai joase de 300°C, reducîndu-se însă astfel capacitatea lor de sorbție utilă. (Astfel scade capacitatea lor de sorbție în cazul regenerării la 180°C pînă la 50%).

Sitele moleculare au fost realizate la noi în țară după un procedeu original de preparare de către un colectiv de la Petrochim — Ploiești, și producerea lor pe scară semiindustrială a început la Uzina Dudești — ICECHIM.

Sitele moleculare folosite de noi la anhidrizarea soluțiilor pentru reactivul Karl Fischer erau în parte din import, în parte din fabricate de la U.D.I., cu caracteristicile prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Densitate (produs tasat)	0,70—0,73
Granulație	0,2—3 mm (după cerere)
Căldură specifică	0,19
Căldură de absorbție	1 000 kcal/l 1 H_2O
Temperatură de regenerare	200—300°C

Calitate				
K_{10}	K_{20}	K_1	K_2	
17—19%	16—18%	16—18%	15,5%	absorbție de H_2O la 2 ore
19—20%	17—19%	17—19%	16,5%	saturarea (aer la 25°C la 10 ore)
4A	5A	4A	5A	diametrul efectiv al porilor
(+)	—550	(+)	450	suprafața B.E.T. (m^2/g)

Observații:

K_{10} și K_1 reprezintă calitățile sodice.
K_{20} și K_2 — calitățile calcice.
(+) — calitățile sodice cu diametrul de pori de 4 Å nu absorb în mod practic azot la temperatura azotului lichid. Măsurările efectuate cu ajutorul oxigenului pentru siliporitele sodice dau suprafețe apropiate de cele ale calităților calcice determinate cu sorptometrul (Perkin — Elmers).

Unele caracteristici ale tipului SMP-1/4Å, fabricat curent de U.D.I., sînt redate în tabela 2.

În tabelele 3 și 4 se arată rezultatele obținute la uscarea dizolvanților pentru reactivul Karl Fischer cu ajutorul sitelor moleculare pe cale statică.

Sitele moleculare s-au introdus în dizolvanții de deshidratat care s-au păstrat închiși etanși circa 24 de ore; separarea lor s-a făcut apoi prin decantare.

Tabela 3

Dizolvantul	Conținutul inițial în apă, %	Conținutul final în apă, %	Sita moleculară folosită
Alcool metilic	0,24	0,03	4 Å
Piridină (tehnică) (baze piridice)	0,29	0,05	4 și 5 Å

Tabela 4

USCAREA UNUI AMESTEC METANOL — GLICOL (3% GLICOL) CU SITA MOLECULARĂ SMP—1/4 Å

Viteza volumară, l/h	10
Umiditatea inițială, %	0,1—1
Umiditatea finală, p.p.m.	10—100
Capacitatea dinamică de sorbție, g H_2/100 g sită	7—8

Componenții necesari care intră în compoziția reactivului Karl Fischer sînt, conform celor arătate, metanolul, piridina, bioxidul de sulf și iodul.

În locul produselor chimice pure indicate în literatura de specialitate, autorii au introdus și utilizat produse tehnice ieftine și ușor accesibile, obținînd rezultate cu totul identice cu soluțiile din produse chimic pure.

În loc de metanol, reactiv chimic pur, drept component al reactivului și ca dizolvant s-a introdus metanolul recuperat din fabricația «terlului» (U.D.I.) cu un conținut de 2—3% glicol.

În loc de piridină, chimic pură și produs din import, cu un conținut de apă de maximum 0,2%, s-a introdus amestecul de «baze piridice» recuperate din cocserii sau sintetice și orice omologi de piridină, după anhidrizare preliminară cu hidroxid de sodiu, pînă la circa 0,1—0,2% umiditate.

Ca bioxid de sulf s-a folosit produsul tehnic din butelii, preuscat prin trecerea gazului în cursul preparării reactivului Karl Fischer printr-un turn de uscare, încărcat cu site moleculare și un strat de silicagel indicator, pentru semnalarea epuizării încărcăturii. Turnul a fost intercalat între butelia de SO_2 (precedat de două barbotoare cu H_2SO_4 concentrat) și vasul de absorbție.

Iodul elementar, chimic pur, s-a înlocuit prin iod tehnic, eventual resublimat în laborator.

Anhidrizarea metanolului și a piridinei

În dizolvanții preuscați (la metanol printr-o simplă distilare fracționată, iar la piridină prin tratarea cu NaOH solid), se introduce o cantitate corespunzătoare de sită moleculară, stabilită prin calcul (din capacitatea sitei de reținere a apei în procente și din umiditatea și cantitatea de dizolvant). Operația se execută în vase mari de sticlă, cu dop foarte bine rodat, închise etanș și lăsate astfel în repaus 24 de ore. Apoi, lichidul anhidrizat se decantează și se transvazează prin sifonare în alte vase foarte bine uscate, excluzînd cu grijă în timpul manipulării orice sursă

Tabela 2

Diametrul caracteristic al granulelor, mm	Forma	Greutatea specifică aparentă, kg/m³	Greutatea specifică reală, kg/m³	Rezistența mecanică la comprimare, kg/mm²	Diametrul nominal al porilor, Å	Capacitatea de sorbție statică la 20°C, g H_2O/100 g substanță
0,2—1,0	neregulată	1 200	1 900	1—1,8	4	28
1,6	neregulată	1 000				

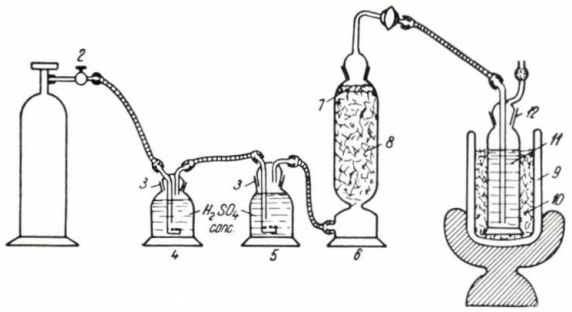


Fig. 1. Instalaţia pentru producerea bioxidului de sulf preuscat în piridină anhidră:

1—butelie cu SO_2 lichefiat; *2*—reductor de presiune; *3*—robinet cu şlif; *4, 5*—vase spălătoare; *6*—turn de uscare; *7*—indicator-gel; *8*—site moleculare; *9*—vas Dewar; *10*—amestec refrigerent sau gheaţă; *11*—piridină anhidră; *12*—robinet cu şlif; *13*—desicant.

de umiditate. Umiditatea reziduală a dizolvanţilor uscaţi este de 0,03—0,05%.

Produsele preuscate şi cele anhidrizate sînt controlate printr-o titrare, chiar cu metoda Karl Fischer, stabilind astfel conţinutul lor în apă.

Uscarea dizolvanţilor s-ar putea realiza prin metoda dinamică, în locul metodei statice, însă aceasta nu reprezintă în acest caz nici un avantaj, în afara faptului că ar elimina transvazarea.

Regenerarea sitelor epuizate se face după spălarea temeinică cu apă sau cu un dizolvant uşor şi apoi calcinare într-un cuptor, de preferinţă electric, la 300—350°C.

După anhidrizare dizolvanţii se păstrează în sticle colorate (brune, albastre sau negre) cu dopuri foarte bine rodate şi complet uscate în prealabil şi apoi etanşate prin aplicarea unui strat protector de parafină.

Aceşti dizolvanţi servesc, pe de o parte, ca atare pentru dizolvarea substanţelor de analizat şi ca mediu de lucru la analize, iar pe de altă parte drept componenţi la prepararea reactivului Karl Fischer.

Prepararea reactivului Karl Fischer

Pentru a mări stabilitatea şi durata reactivului, acesta se prepară din două soluţii separate, care sînt amestecate înainte de utilizare.

Prepararea soluţiei I. Într-o sticlă colorată se prepară un amestec de 670 ml metanol anhidru şi 170 ml piridină absolutată la rece (răcire într-o baie de gheaţă sau cu solă răcită). În acest amestec se introduc 125 g iod elementar. Sticla se închide cu un dop rodat. Se omogenizează amestecul prin agitare cu o maşină de scuturat sau manual pînă la dizolvare.

Prepararea soluţiei II. Într-o instalaţie de sticlă (fig. 1) se prepară o soluţie de bioxid de sulf preuscat, în piridină anhidră. De exemplu, într-un cilindru gradat de 250 ml, prevăzut cu un dop şlefuit pe care s-a montat un tub de uscare cu dublu strat pe sită moleculară, un indicator-gel şi un tub de barbotare, se introduc 100 ml piridină anhidră. Cilindrul se aşază într-o baie de gheaţă, într-un amestec refrigerent sau într-o solă de răcire.

Dintr-o butelie de gaze se barbotează bioxid de sulf preuscat în piridină, unde se absoarbe cu o viteză corespunzătoare de barbotare, pentru ca să nu treacă gaze neabsorbite prin piridină, şi sub temeinică şi permanentă răcire a cilindrului.

Bioxidul de sulf este preuscat prin trecerea lui printr-un turn de uscare încărcat cu site moleculare şi indicator-gel, precedat de două vase spălătoare cu acid sulfuric concentrat. Introducerea bioxidului de sulf în piridină se opreşte cînd volumul total de lichid în cilindru ajunge la 200 ml. În turnul de uscare sitele moleculare sînt acoperite cu un strat subţire de vată de sticlă şi apoi cu indicatorul-gel, care prin schimbarea culorii (de la albastru-intens în roz-deschis) indică epuizarea agentului de uscare.

La unificarea soluţiilor (care se face însă numai cu puţin timp înaintea livrării sau de către consumatori în momentul întrebuinţării) se toarnă încet şi sub permanentă răcire cu gheaţă soluţia de SO_2 în piridină (soluţia II) peste soluţia de iod în amestecul metanol — piridină (soluţia I).

Spaţiul necesar şi amplasarea

Pentru prepararea reactivului corespunde o cameră de laborator obişnuită, cu o masă de laborator, priză electrică, conductă de apă cu robinete, chiuvetă şi o nişă de laborator cu ventilator.

Utilajele necesare

Instalaţia de barbotare a bioxidului de sulf prin piridină constă din:

— butelie pentru SO_2 lichefiat, cu reductor de presiune cu manometre;

— două vase spălătoare cu acid sulfuric concentrat, prevăzute cu barbotoare cu frită (cu cîte două bucăţi de rezervă);

— un turn de uscare umplut cu sită moleculară (şi un strat de vată de sticlă acoperit cu indicator-gel) cu două rezerve.

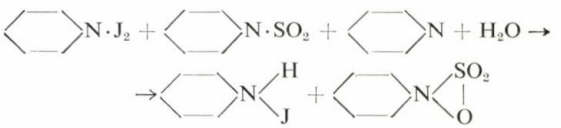
— un vas Dewar cu baie de gheaţă corespunzător ca volum cilindrului gradat folosit (sau altui vas utilizat ca recipient):

— borcane şi sticle albe şi colorate (brun, negru, roşu, albastru), cu dop rodat, foarte bine etanşate şi verificate.

Etalonarea reactivului preparat

Înainte de etalonare, reactivul se lasă să stea 24 de ore, pentru a obţine un factor mai constant, care însă trebuie să fie verificat zilnic.

Conform reacţiei:



la 1 J_2 corespunde 1 H_2O, deci 127 g iod elementar la 9 g apă, şi din soluţia preparată 1 ml teoretic la 9 ml H_2O.

Datorită prezenţei inevitabile a unor cantităţi mici de apă în dizolvanţii folosiţi, după modul de lucru uzual 1 ml de reactiv Karl Fischer este de obicei echivalent cu 5 ml H_2O.

Reactivul nu este stabil şi se alterează în decursul timpului, schimbîndu-se concentraţia în iod, în mod lent, dar permanent; trebuie deci etalonat zilnic, sau cel puţin cu o oră înaintea folosirii.

Modul de lucru

Se măsoară cu o pipetă cu bulă exact 10 ml metanol anhidru într-un vas uscat de titrare şi se titrează cu reactivul Karl Fischer de etalonat pînă la punctul final; se notează volumul de reactiv consumat, V_1, apoi se pipetează acelaşi volum de 10 ml dintr-o soluţie-standard (o soluţie cu o cantitate cunoscută de apă adăugată în acelaşi metanol) în vasul de titrare şi se dozează apa din nou. Se notează volumul de reactiv Karl Fischer consumat cu V_2.

Dacă A este cantitatea de apă din soluţia-standard luată în lucru, ml, stabilită prin cîntărire, echivalentul E pentru 1 ml reactiv este:

$$E = \frac{A}{V_2 - V_1}.$$

Reactivul obişnuit trebuie să aibă un echivalent de $E = 3—5$ ml H_2O/ml reactiv Karl Fischer.

Concluzii

S-a prezentat o metodă nouă, simplă şi extrem de expeditivă de preparare a reactivului Karl Fischer cu folosire de produse chimice, tehnice şi reziduale în locul produselor chimic pure utilizate pînă în prezent, aplicînd ca agent de uscare «sitele moleculare».

Bibliografie

1. Eberius, F. Wasserbestimmung mit Karl Fischer Reagenz. Monographie, Dechema 1961.
2. Mitchel, A. şi Smith, N. Aquametry, 1948.
3. Houben-Weyl. Arbeitsmethoden der organischen Chemie, **9**, 1955, p. 595.
4. *** În: ISO/Tc 47—126, Draft Method for The Determination of Water (Karl Fischer Method).
5. Ionescu, T. D. Schimbători de ioni, Bucureşti, Editura tehnică, 1964.
6. Vincer, M. C., Krupschi, E. şi Fischer, L. În: J. Am. Pharm., **46**, 1957, p. 85.
7. Sjöström, E. şi Randell, A. În: J. Am. Pharm., **46**, nr. 8, aug, 1959, p. 445.
8. Achor, L. B. şi Geiling, E. M. K. În: Anal. Chem. **26**, 1954, p. 1061.

Irina Zberea

Metode interferențiale de studiu al microstructurii suprafețelor în unele probleme din domeniul chimiei și al fizicii metalelor

După cum se știe, microstructura unei suprafețe se poate pune în evidență cu ajutorul unei pene optice, prin observarea franjelor de interferență. Dacă suprafața cercetată prezintă o structură, adică abateri de la planitatea optică, atunci mersul franjelor va fi perturbat și ele vor prezenta o serie de denivelări (fig. 1).

Acest procedeu simplu a fost adoptat de microscopia interferențială, obținîndu-se rezultate remarcabile din punctul de vedere al rezoluției și al preciziei măsurărilor.

Microscopia clasică și microscopia electronică realizează mărirea porțiunii de cercetat de pe probă pe direcția perpendiculară direcției privirii, adică efectuează măriri de suprafață. Microscopia interferențială realizează mărirea pe direcția paralelă direcției privirii, deci dă informații pentru microînălțimile și microdepresiunile de pe probă. Rezultă că cele două tehnici au un caracter complementar, interferometria completînd microscopia pe a treia dimensiune, oferind privirii un contur microtopografic.

Microscopia tradițională prezintă obiectele efectiv în două dimensiuni și poate rezolva cel mult detalii de $\frac{\lambda}{2}$. Microscopia interferențială rezolvă în cazuri extreme, în condiții adecvate de lucru, 10 Å (de exemplu $\frac{\lambda}{500}$ din lumina verde). Aceasta reprezintă mai puțin decît interspațiile rețelei moleculare în multe cristale. Aceeași performanță o poate atinge microscopia electronică cu un echipament mult mai complicat.

Trebuie însă amintit că această rezoluție mare se atinge numai pe direcție paralelă direcției privirii. De aceea, tehnica trebuie aplicată judicios. Nu trebuie să ne așteptăm să releve schimbări de detaliu care sînt doar ultramicroscopice în extensie.

În condiții foarte îngrijite de lucru se realizează măriri mai mari ca × 500 000, adăugînd la aceasta și simplitatea echipamentului necesar [1,2].

În studii de microstructură a suprafețelor, informațiile cele mai bune se obțin cu ajutorul interferometriei cu fascicule multiple de tip Fizeau și cu metoda franjelor de ordin cromatic egal, de mare putere de rezoluție (se poate ajunge și la 10^6 mărire, în condiții foarte pretențioase de lucru).

Aceste două metode mai prezintă avantajul posibilității observațiilor cantitative; de exemplu, cu a doua metodă se pot face măsurări de profile de microstructură, cu o eroare de ± 3 Å, dacă interferograma obținută se microfotometrează.

Metoda contrastului de fază interferențial reprezintă o îmbunătățire remarcabilă a imaginilor obținute prin microscopia clasică, fiind un instrument foarte bun de observație calitativă.

Toate aceste trei tehnici se pot utiliza în numeroase domenii ale chimiei, în mineralogie, în cristalografie, în densimetrie, în fizica straturilor subțiri, în metalurgie și în biologie.

Aparatura folosită se poate realiza și cu ajutorul amenajărilor efectuate la un microscop metalografic obișnuit.

Deoarece amănuntele de structură sînt foarte mici, franjele obținute trebuie să fie foarte înguste, ceea ce atrage după sine un număr foarte mare de franje pe unitatea de suprafață și deci se impune cercetarea lor la microscop.

Pentru a se obține franje cît mai înguste și mai luminoase pentru o reperare precisă, se utilizează interferența mai multor fascicule de lumină.

Cel mai sigur sistem utilizat este formarea fasciculelor multiple prin reflexii și refracții multiple pe două suprafețe semiargintate, dintre care una este suprafața de cercetat și cealaltă suprafața-etalon, optic plană (fig. 2).

Un fascicul de raze paralele de intensitate J_0, care cade sub un unghi i, pe sistemul de două fețe plan paralele, va da naștere unui sistem de franje de interferență de fascicule multiple. Intensitatea J în fiecare punct al cîmpului de observație va fi, conform formulei Airy:

$$J = \frac{J_{max}}{1 + F \sin^2 \pi \frac{2nd \cos i}{\lambda}} = \frac{J_{max}}{1 + F \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

unde:

J_{max} este intensitatea maximă observabilă în cîmp;

φ — diferența de fază a două fascicule alăturate;

$F = \frac{4R}{(1-R)^2}$ — coeficientul de finețe al franjei care depinde de indicele de reflexie al stratului de argint depus pe fețe;

d — grosimea stratului de aer dintre plăcile interferometrului;

n — indicele de refracție al aerului.

Dacă se utilizează lumină monocromatică, λ = const., și pentru un unghi i = const. franjele, așa cum se vede din formulă, vor uni punctele de egală grosime de pe probă, realizînd o topografie a reliefului suprafeței pe care s-a făcut argintarea (care s-a demonstrat că, pînă la grosimi de 1 000 Å, reprezintă o reproducere fidelă a reliefului probei).

Știind că între două astfel de franje avem $\frac{\lambda}{2}$ distanță și calculînd ordinul de interferență, se poate obține, cu mare precizie, înălțimea sau adîncimea defectului desenat de franjă, în lungimi de undă, prin calcul simplu.

Pentru lungimi de undă variabile, lumină albă drept sursă, și pentru i = const., franjele observate au factorul $\frac{d}{\lambda}$ = const. și se numesc franje de ordin cromatic egal. Ele sînt vizibile doar privite cu ajutorul unui spectrograf, fiecare franjă fiind separată în componentele sale monocromatice, obținîndu-se astfel franje de mare finețe și o mare putere de rezoluție în microscopia interferențială [3], [6].

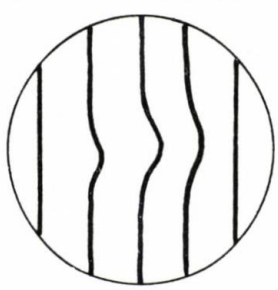


Fig 1.

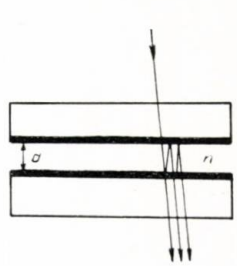


Fig. 2.

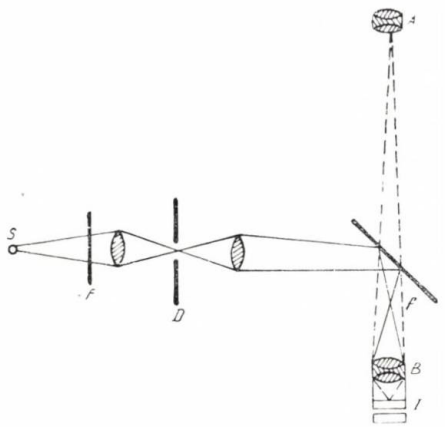


Fig. 3:

S — sursă lampă spectrală; F — filtru monocromatic; D — fantă; A — ocular; B — obiectiv; I — suprafață-etalon; I' — suprafață de cercetat; f — focarul din spate al obiectivului; o — oglindă semitransparentă.

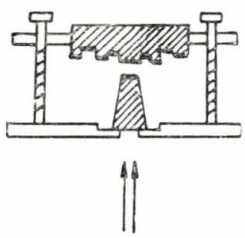


Fig. 4.

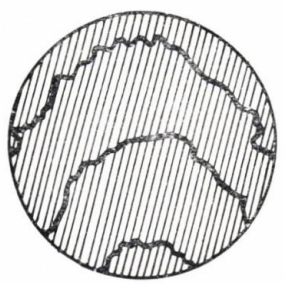


Fig. 5.

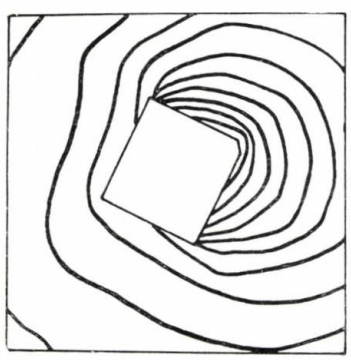


Fig. 6.

După cum s-a arătat, aparatura folosită este relativ simplă.

Astfel, în cazul franjelor de egală grosime, dacă se realizează un sistem de monocromatizare a luminii (de exemplu un filtru Zeiss B, monocromatic pentru o lampă spectrală cu mercur, pentru $\lambda = 5\,461$ Å) și de trimitere a fasciculului de lumină așa ca imaginea fantei D, de dimensiuni critice, să se formeze în focarul din spate al obiectivului microscopului AB, atunci pe interferometrul II' va cădea un fascicul paralel și, în același timp, imaginea obținută pe ocularul A va fi bine pusă la punct.

Sistemul de franje care desenează microrelieful suprafeței I' va putea fi urmărit prin reflexie la microscop (existînd astfel posibilitatea să se studieze și suprafața corpurilor opace) (fig. 3).

Pentru a se obține franje cît mai bine conturate și mai fine trebuie să se realizeze un coeficient de reflexie R, al depunerii de argint, cît mai ridicat (se poate atinge și 95%), absorbția în strat să fie cît mai redusă, iar distanța d între plăcile interferometrului să fie cît mai mică (a se vedea formula Airy). Acești factori, însă, sînt corelați între ei, pentru a da condițiile cele mai convenabile de lucru [2].

Obținerea unei distanțe d (fig. 2) foarte mici (separarea între plăci să nu treacă niciodată de 0,01 mm) este foarte importantă. Dacă proba de cercetat are un relief mai abrupt și trebuie să se obțină detalii foarte amănunțite, se poate realiza un dispozitiv interferometric care utilizează drept suprafață-etalon nu o placă optic plană, ci un con cu vîrful tăiat, deci o suprafață optic plană foarte redusă ca întindere (fig. 4).

Dacă avem de efectuat măsurări exacte, imaginea observată la microscop se fotografiază.

Conturul desenat de franje se poate preciza cu foarte mare exactitate dacă la fotografiere se utilizează efectul Sabatier; de asemenea, se pot utiliza și alte artificii fotografice.

Măsurări foarte exacte sînt necesare deoarece neregularitățile franjei conturează microreliefuri măsurabile în Å.

Astfel, dacă pe o interferogramă franjele sînt distanțate cu 2 cm și ele reprezintă schimbări în înălțimea microreliefului probei de $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm, rezultă că mărirea în adîncime este de $\times 80\,000$, deși mărirea în extensie este doar cea pe care o dă microscopul metalografic (fig. 5).

Tehnicile descrise se pot adăuga ca o completare de observații calitative, dar mai ales cantitative la studiile efectuate cu microscopul electronic sau microscopul obișnuit, sau se pot folosi independent.

Astfel, metoda microscopiei interferențiale se poate aplica în orice problemă de chimie fizică care cere cercetarea structurii suprafeței probei, cu condiția ca aceasta să permită argintarea sau metalizarea sa, cu un strat pînă la 1 000 Å.

De exemplu, metoda poate fi folosită în studiul creșterii cristalelor. În laboratoarele sale, S. Tolansky, cu ajutorul interferogramelor, a confirmat teoria lui Franck, a creșterii cristalelor prin mecanismul dislocației în spirală, pe carbură de siliciu. O astfel de spirală este alcătuită din trepte regulate puse în evidență de mersul franjelor.

Cu ajutorul interferometriei procesul creșterii cristalelor poate fi urmărit pe parcurs și se poate face un control al suprafețelor cristalelor crescute în operații industriale, cum ar fi cuarțul sintetic, utilizat pentru controlul piezoelectric al circuitelor electronice.

În legătură cu cercetările pentru lămurirea fenomenelor legate de creșterea cristalelor, R. T. Scott a propus un procedeu bazat pe tehnica interferențială, care permite posibilitatea unui studiu cinetic, legat de urmărirea gradientului de concentrație față de fețele cristalului în creștere. Distorsiunile sistemului de franje, observate la fotografierea cristalului crescut într-un strat subțire de soluție, cuprinsă între două plăci de sticlă semiargintate, sînt o măsură a schimbării indicelui de refracție și deci a concentrației soluției (fig. 6).

Cu ajutorul măsurărilor interferometrice de microprofile, H. Mykura a pus la punct un procedeu și un sistem de calculare a coeficientului de difuziune și a energiei libere în fenomenele legate de difuziunea de suprafață la metale [9].

De asemenea este posibilă efectuarea de cercetări pentru polizări electrolitice, corodări, studii ale efectelor diferitelor tratamente pe metale, ceramică, sticlă, studiul fenomenului de curgere plastică ș.a. Se poate efectua un control al electrodepunerilor și se pot face determinări comparative de grosimi pentru diverse depuneri.

Cu ajutorul tehnicii contrastului de fază interferențial, P. A. Jacquet a stabilit condițiile optime de polizare electrolitică și de atac electrolitic, care pot contribui la studiul mecanismului fisurării prin oboseală a fierului de diverse tipuri și indiferent de puritatea sa chimică [5].

Pe plan mondial au fost efectuate numeroase studii de iradiere pe corp solid și s-au obținut informații cu privire la efectele iradierii asupra stării solide, din studiul optic al microstructurii [10], avînd în vedere că se pot pune în evidență modificări extrem de mici.

Bibliografie

1. Koehler, W. F. În: Amer. J. Phys. **27**, nr. 8, 1959.
2. Tolansky, S. Surface microtophography, 1960.
3. Bariaux, D. și Ponslet, A. În: Le journ. de Phys. **25**, 1964, p. 1 035.
4. Wolf, E. Progress in optics, 1965, p. 151.
5. Cizeron, G. și Coulomb, P. În: C.R. Acad. Sci. **243**, 1956, p. 1 037.
6. Scott, G. Sennet, R. și McLauchlan, T. În: J. Appl. Phys. **21**, 1950, p. 843.
7. Dyson, J. În: Physica, **24**, 1958, p. 532.
8. Smith, F. H. În: Research **8**, 1955, p. 385.
9. Blakely, J. M. și Mykura, H. În: Acta Met. **9**, 1961, p. 23.
10. Koehler, W. F. Symp. Solid. state plasma phys., Baltimore, 1959.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Institutul de cercetări farmaceutice al Academiei de Ştiinţe a R. P. Chineze a pus la punct un nou medicament pentru vindecarea sechelelor poliomielitei. În urma unor cercetări complexe care au durat cinci ani, oamenii de ştiinţă chinezi au pus la punct procedeul de extracţie a unui alcaloid din specia *Lycoris*. Acest alcaloid, care are o compoziţie chimică asemănătoare galantaminei, extrasă din plante cultivate şi în alte ţări, s-a dovedit a fi eficace şi în fazele acute ale poliomelitei, în distrofia musculară şi în vindecarea membrelor paralizate de diverse boli ale sistemului nervos.

În cadrul aceluiaşi institut s-a pus la punct şi extracţia D. L. tetramidropalmatinei din planta *Corydalis ambigua*, care are proprietăţi calmante şi o toxicitate mult mai redusă decît morfina.

De asemenea s-a elaborat procedeul de obţinere a nistalinei — un antibiotic folosit în tratamentul arsurilor şi în industria alimentară.

În ceea ce priveşte tratamentul arsurilor, cercetările duse în paralel în S.U.A. au permis obţinerea unui alt antibiotic cu ajutorul microorganismului *Micromonospora purpurea*, care se găseşte răspîndit pe fundul unor mări. Eficacitatea acestui antibiotic, denumit Gentamicină, constă în distrugerea bacteriilor de tip pseudomonas, care pot provoca infecţii grave la arsuri.

Una dintre marile probleme ale epocii contemporane este transformarea directă a căldurii în energie electrică fără să se treacă prin faza intermediară costisitoare a maşinilor. În vederea rezolvării acestor probleme, în ultimii ani, pe plan mondial, se depun eforturi susţinute pentru realizarea unor pile cu combustibil în care energia chimică rezultată prin oxidarea combustibililor se transformă direct în energie electrică.

Printre pilele cu combustibil recent realizate, care prezintă perspective interesante de utilizare, se menţionează o pilă care funcţionează cu metanol şi aer. Această pilă experimentată în Anglia reprezintă efortul a şase ani de cercetări. Ea produce curent electric la presiunea atmosferică şi la temperaturi obişnuite.

În această pilă metanolul este transformat în hidrogen, care, după purificare, este pus în contact cu una dintre feţele celor 62 de celule individuale ale pilei, pe cealaltă faţă trecînd un curent de aer de presiune mică.

Electrozii sînt construiţi pe bază de policlorură de vinil. Această pilă posedă un randament termic de 50—60%.

Aplicarea pilelor cu combustibil prezintă un interes deosebit datorită randamentelor în general mai ridicate, silenţiozităţii în funcţionare, precum şi faptului că nu produc gaze de eşapament toxice, pe care generatoarele acţionate de motoare Diesel le produc.

În procesul de oxidare a substanţelor organice, în ultimii ani s-au obţinut progrese importante pe plan mondial. Procedeele noi permit obţinerea unor randamente mai bune sau înlocuirea unor materii mai costisitoare cu altele, cu un preţ de cost mai mic. Un exemplu caracteristic îl constituie fabricarea anhidridei maleice, în care cercetările efectuate au permis în anul 1962 trecerea de la benzen la butilenă ca materie primă, iar în ultimul timp — trecerea de la butilenă la butan într-un reactor cu două trepte, în care oxidarea are loc în prezenţă de catalizatori pe bază de cobalt şi molibden. Acest ultim procedeu, care se află în stadiu experimental, se întrevede a reduce în continuare preţul anhidridei maleice.

Cercetările efectuate în ultimii ani s-au axat şi pe perfecţionarea procedeelor clasice de oxidare. În acest sens sînt de menţionat oxidarea metanului la formaldehidă, în prezenţă de catalizatori pe bază de cupru şi zinc, care duce la formarea a 140 kg CH_2O/m^3 metan (procedeul Oberhansen), oxidarea propilenei şi respectiv a izobutilenei cu ajutorul catalizatorilor pe bază de cobalt şi telur, cu formarea de acid acrilic, respectiv acid metacrilic, cu un randament de 80%.

Un alt procedeu interesant de oxidare recent pus la punct constă din oxidarea directă a propilenei la propilenoxid, cu randamente bune şi selectivitate mare, evitîndu-se astfel calea greoaie prin clorhidrină, folosită pînă acum.

Pentru fabricarea acidului acetic, un nou procedeu interesant de oxidare constă din oxidarea cu aer a fracţiunilor petroliere cu punct de fierbere între 130 şi 200°C, în fază lichidă, cu formarea unui amestec de alcooli, aldehide, esteri şi cetone care, printr-o oxidare în continuare, duce la formarea unui amestec de acizi, din care acidul acetic este separat prin distilare.

Pentru a se evita formarea crustelor în schimbătoarele de căldură destinate evaporării apei de mare, în vederea desalinării ei, în S.U.A. s-au folosit particule fine de alumină care s-au introdus în circuitul apei înainte de intrarea în evaporatoare. Datorită suprafeţei specifice mari a aluminei, pe suprafaţa acesteia se depune sulfatul de calciu, în loc să se depună pe pereţii conductelor. Suspensia cu sulfat de calciu se depune apoi în decantoare fără dificultăţi. Procedeul a fost aplicat cu titlu experimental într-o instalaţie de 100 m^3/zi.

Studii efectuate recent cu privire la îmbunătăţirea coeficientului de transfer de căldură al condensatoarelor au dus la concluzia că acesta se poate mări cu pînă la 50%, prin aplicarea pe suprafaţa oţelului a unui strat subţire de metal nobil. Rezultate foarte bune s-au obţinut cu pelicule de aur, argint, paladiu şi rodiu. Pe suprafaţa acestora s-a observat o hidrofobie permanentă care nu dispare în timp, pe cînd hidrofobia realizată cu ajutorul peliculelor de acizi graşi este de scurtă durată, şi cea realizată cu politetrafluoretilenă constituie un izolator termic.

Un nou procedeu pentru obţinerea beriliului a fost recent pus la punct în S.U.A. Acest procedeu se bazează pe extracţia metalului sub formă de sare dintr-o soluţie rezultată prin atacul minereului cu acizi, cu ajutorul unui fosfat organic dispersat în lampant. Agentul de extracţie poate fi reciclat după un tratament corespunzător. Randamentul de extracţie este de 93—99%. Faţă de vechiul procedeu de extracţie a beriliului, care necesită o serie de tratamente termice şi la care dizolvanţii utilizaţi nu puteau fi recuperaţi, noul procedeu prezintă avantajul de a fi mai simplu şi mai economic.

Prin dimerizarea acrilonitrilului se obţine metilenglutaronitrilul, în a cărui moleculă prezenţa a două grupe nitril şi a unei grupe metilen îl face deosebit de activ. Datorită faptului că metilenglutaronitrilul polimerizează foarte greu, spre deosebire de acrilonitril, care polimerizează foarte

ușor, metilenglutaronitrilul este preferat în locul monomerului la copolimerizări, datorită ușurinței de conducere a procesului. Cercetările legate de utilizarea noului dimer au fost axate pe următoarele copolimerizări:

— copolimerizarea metilenglutaronitrilului cu butadienă, obținîndu-se un cauciuc foarte elastic, neatacat de uleiuri;

— copolimerizarea metilenglutaronitrilului cu stiren sau cu butadienă și stiren, cu obținerea de copolimeri corespunzători în condiții de industrializare mult mai ușor de realizat.

Alte domenii de utilizare a dimerului sînt:

— obținerea prin hidrogenare a metilglutaronitrilului folosit ca dizolvant la filarea fibrelor acrilice și ca dizolvant de mare selectivitate în procedeele de rectificare extractivă;

— prin hidrogenarea completă a funcției nitril și a grupei metilen se obține metilpentametilendiamina, care poate înlocui hexametilendiamina la fabricarea diizocianaților alifatici, a poliuretanilor și a poliamidelor;

— prin hidrogenare parțială, respectiv numai a unei singure grupe nitril și a grupei metilen, și printr-o hidroliză ulterioară se obțin intermediari pentru industria de medicamente.

Epoxialcoolii obținuți pînă acum prin oxidarea alcoolilor olefinici cu ajutorul acidului peracetic se obțin în prezent printr-un nou procedeu pus la punct de British Petroleum, mult mai simplu, care constă dintr-o singură fază: oxidarea directă a olefinei cu oxigen la 60°C, la presiune atmosferică, în prezență de catalizatori conținînd metale din grupele IV, V și VI, în absența apei și a acizilor. Randamentele depind în mare măsură de olefina de la care se pleacă.

Prin creșterea temperaturii peste limita menționată se formează produse secundare.

Prin hidroliza epoxialcoolilor se obțin trioli. Cu amoniac sau cu amine se obțin etanol, amine complexe, care prin cuplare cu acizii grași formează emulgatori foarte buni.

În ultimul timp s-au extins cercetările privind desfășurarea reacțiilor chimice ale substanțelor organice la temperaturi ridicate. Astfel au fost supuse hidrocarburi la temperaturi de pînă la 16 000°C, obținîndu-se inițial radicali liberi. Prin această categorie de procese se obțin acetilenă și etilenă cu ajutorul plasmei, și, deși în prezent asemenea lucrări se află în stadiul de laborator, aplicarea lor la nivel industrial se întrevede într-un viitor nu prea îndepărtat.

Tot pe linia temperaturilor înalte s-a obținut un gaz de sinteză în condiții economice prin gazificarea cărbunilor la temperaturi de 1 600—1 900°C, obținîndu-se un gaz cu 60% oxid de carbon, 29% hidrogen și 6% azot.

Alte cercetări, axate tot pe valorificarea cărbunilor, constau din supunerea pulberii de cărbune suspendate în ulei saturat cu hidrogen unor descărcări electrice, cu obținerea unei largi game de produse chimice. Astfel, dacă procesul decurge la circa 200°C, din cărbune se obțin în principal hidrocarburi aromatice și fenol, în timp ce la temperaturi mai joase se obțin uleiuri, iar la temperaturi de circa 350°C se obțin hidrocarburi gazoase.

Pentru realizarea unor reacții între gaze la temperaturi înalte, în Anglia s-au pus la punct la nivel de laborator dispozitive adecvate pentru comprimarea rapidă a acestora cu ajutorul undelor de șoc, urmată de destinderea lor.

Prin această metodă, gazele pot atinge în timp foarte scurt temperaturi de pînă la 5 000°K și apoi prin destindere se răcesc cu viteze de ordinul a 10^6 °C/s. Cu ajutorul acestor dispozitive s-au făcut încercări pentru obținerea oxizilor de azot din aer. Aerul trebuie încălzit în prealabil la 1 500°C, iar în timpul comprimării temperatura se ridică la peste 2 000°C. Se obțin oxizi de azot în proporții variabile, în funcție de temperatura obținută în timpul comprimării aerului. Astfel, la 3 500°C procentul de oxizi de azot format este de 7%, iar la 4 000°C de 9%. Deși industrializarea acestui procedeu nu este încă actuală, faptul că necesarul de energie este relativ redus, iar materia primă folosită este aerul, determină pe specialiști să aprecieze perspective interesante de aplicare într-un viitor nu prea îndepărtat.

Un studiu făcut în R. D. Germană cu privire la condițiile economice optime de depozitare a amoniacului a dus la concluzia că depozitarea sub presiune nu este economică în rezervoare mari, de la 10 000 t NH_3 în sus, singura metodă economică de depozitare fiind prin răcire, pentru menținerea gazului în stare lichidă sub temperatura de fierbere, la presiunea normală.

Această metodă de depozitare a fost larg răspîndită în ultimii doi ani în mai multe țări din Europa. Astfel, în 1963, în Danemarca a fost montat un rezervor de amoniac lichid cu răcire, cu o capacitate de 9 000 t, iar în 1964 un rezervor de 18 000 t. Rezervoare similare au fost construite în Anglia, Franța și Belgia.

În Uniunea Sovietică s-au adus îmbunătățiri importante tehnologiei de fabricare a apei oxigenate cu ajutorul antrachinonei, datorită folosirii unui nou catalizator care permite reducerea cheltuielilor de fabricație cu 30 pînă la 40%.

Noul catalizator permite să se lucreze cu o concentrație maximă în antrachinonă și să se folosească temperaturi mai ridicate la anumite faze.

Prin folosirea unui amestec potrivit de antrachinonă și catalizator este posibil să se obțină soluții conținînd de la 28 la 46% H_2O_2.

În Anglia la o nouă instalație de fabricare a anhidridei ftalice a fost aplicat procedeul von Heyden, care constă din trecerea unui amestec de aer și *o*-xilen peste un catalizator plasat într-un reactor multitubular cu pat fix. Căldura degajată în timpul oxidării este cedată unei băi de săruri topite ce înfășoară reactorul. De aici, căldura este folosită în continuare la producerea aburului.

Anhidrida ftalică este obținută printr-o singură trecere a amestecului de reactanți. Pentru condensarea vaporilor rezultați se folosesc schimbătoare de căldură care, de asemenea, generează abur.

Un procedeu nou pentru obținerea propilenoxidului prin oxidarea directă a propilenei cu aer a fost recent pus la punct de către Societatea Scientific Design. Se afirmă că procesul decurge în condiții blînde, și probleme de coroziune nu apar.

De asemenea, procedeul nu duce la formarea de acid acetic ca subprodus, dezavantaj al celorlalte procedee existente. Cercetările efectuate la nivel de stație-pilot sînt terminate, iar parametrii stabiliți permit industrializarea imediată a noului procedeu. În comparație cu procedeele existente de obținere a propilenoxidului prin clorhidrină, care prezintă dezavantajul necesității de a elimina acidul clorhidric cu ajutorul varului, noul procedeu constă dintr-o oxidare directă cu randamente de 90—95%. Consumul mereu în creștere de spume flexibile din poliuretani, care implică un consum corespunzător de polipropilenglicol, permite să se întrevadă o largă extindere a producției de propilenoxid.

Experiențe efectuate cu privire la confecționarea de caroserii de automobile din copolimeri de tipul acrilonitril-butadien-stiren au dus în S.U.A. la concluzia că costurile de prelucrare în acest caz reprezintă 10% din cele ale rășinilor armate cu sticlă și 1% din costurile de prelucrare a caroseriilor metalice. Caroseriile din materiale plastice sînt mai economice decît cele metalice, mai ales în cazul liniilor de fabricație cu capacități mai mici de 200 000 bucăți anual.

Utilizarea fibrelor de polipropilenă este pînă în prezent limitată la confecționarea frînghiilor și a corzilor, datorită dificultăților întîmpinate la colorarea acestora. Ca urmare, o serie de colective de cercetători aparținînd firmelor mari producătoare au întreprins cercetări pentru găsirea unor mijloace eficiente de vopsire a acestor fibre în vederea extinderii utilizării lor. La celelalte fibre, metoda de vopsire cea mai larg răspîndită constă în colorarea acestora în soluție în timpul procesului de extrudere. Coloranții relativ insolubili în apă sînt folosiți în dispersie la colorarea fibrelor poliamidice și a celor poliesterice. Cercetările legate de vopsirea fibrelor de polipropilenă s-au axat pe aceeași metodă, și rezultatele obținute pînă acum permit să se întrevadă că în următorii 4—5 ani problema va fi rezolvată complet, așa încît aceste fibre vor depăși ca consum pe cele poliamidice în unele dintre domeniile în care acestea din urmă ocupă primul loc.

A. Sauciuc

MICROMETODĂ FOTOCOLORIMETRICĂ SIMPLĂ PENTRU DOZAREA IODULUI

Lucrarea a urmărit să pună la punct o metodă colorimetrică de dozare a iodului care să poată fi aplicată la cercetarea producerii unor antibiotice. Metoda trebuia să fie simplă, pentru a putea fi aplicată la analize de serie, şi suficient de sensibilă, pentru a se mări sensibilitatea unor metode analitice—dozări de antibiotice şi zaharuri reducătoare în medii biologice—eventual să permită şi automatizarea metodelor respective.

În literatura de specialitate sînt descrise diferite metode cu multe variante pentru dozarea colorimetrică a iodului [1]. Cele mai recomandate nu corespondeau însă scopului propus. Astfel, metoda bazată pe acţiunea catalitică a ionilor de iodură în reacţia de reducere a ceriului tetravalent la trivalent, mult discutată în lucrarea citată, dozează iodul după reducere la iodură. Acest fapt impune găsirea unei modalităţi de anulare a influenţei iodurii formate prin reducerea iodului de către substanţele reducătoare analizate. De asemena, ionii de clorură, prezenţi în cantităţi mari în lichidele biologice, au şi ei efect catalitic în reducerea ceriului tetravalent. În plus, majoritatea variantelor propuse se bazează pe măsurări cinetice, greu de aplicat în analiza de serie.

Metodele bazate pe măsurarea intensităţii coloraţiei complexului iod-amidon, deşi relativ simple, prezintă dezavantajul că absorbţia iodului este reversibilă; datorită aciditătii mediului, unii componenţi ai probelor analizate (de exemplu peniciline) se pot degrada la produşi care reduc iodul, consecinţa fiind o instabilitate accentuată a coloraţiei.

O metodă care părea interesantă constă în oxidarea cu iod a hidroxilaminei la acid azotos, diazotarea acidului sulfanilic, cuplarea cu l-naftilamină şi măsurarea intensităţii coloraţiei obţinute [2].

La încercările de aplicare s-a constatat că intervalul de timp între formarea sării de diazoniu şi adăugarea componentei de cuplare influenţează mult intensitatea coloraţiei finale. De exemplu, prin mărirea acestui interval de la 1 la 10 min, extincţia se micşora cu aproximativ o treime datorită, probabil, descompunerii sării de diazoniu. Pentru evitarea acestui fenomen trebuia ca reacţia de cuplare să se realizeze paralel cu diazotarea; componenta de cuplare trebuia să nu se diazoteze şi totodată să cupleze în mediu slab acid, în care au loc oxidarea hidroxilaminei şi diazotarea acidului sulfanilic.

Prin folosirea drept componentă de cuplare a diclorhidratului *N*-(1-naftil)-etilendiaminei (NED) utilizată la dozarea sulfamidelor în lichide biologice [3] şi a oxizilor de azot din aer [4] s-a reuşit conducerea practic simultană a celor trei reacţii — oxidarea hidroxilaminei, diazotarea şi cuplarea — prin simpla adăugare la soluţia de iod convenabil tamponată a unei soluţii conţinînd hidroxilamină, componentă diazotabilă şi componentă de cuplare.

În cursul lucrărilor s-a constatat un efect favorabil al ionilor de bromură, motiv pentru care se recomandă prezenţa acestora în mediul de reacţie.

Metoda elaborată a fost utilizată la instituirea a două micrometode fotocolorimetrice, una pentru dozarea penicilinei, alta pentru dozarea streptomicinei în lichidele de fermentaţie. Sînt în curs lucrări pentru utilizarea ei şi în cazul altor antibiotice, precum şi la dozarea zaharurilor reducătoare în mediile de cultură.

Partea experimentală

Lucrările efectuate au urmărit să găsească factorii care influenţează reacţia de culoare şi să stabilească condiţiile optime de lucru pentru efectuarea ei, astfel încît reproductibilitatea şi justeţea rezultatelor să fie maxime, iar posibilităţile de erori accidentale minime.

Determinările fotometrice s-au efectuat cu fotocolorimetrul Pulfrich.

Compoziţia reactivului de culoare

Componenta diazotabilă. La alegerea componentei diazotabile s-a avut în vedere faptul că NED este o componentă de cuplare potrivită pentru sărurile de diazoniu ale sulfamidelor. S-au preparat reactivi conţinînd pe lîngă NED (0,05%) şi clorhidrat de hidroxilamină (5%), cîte 0,2% componentă diazotabilă. Din aceşti reactivi s-a adăugat cîte 1 ml la soluţii de iod (2 µec.) în acid acetic 50%. După 10 min s-au diluat la 20 ml şi s-au determinat extincţiile în cuve de 1 cm, filtrul S_{53}. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

VARIAŢIA EXTINCŢIEI CU COMPONENTA DIAZOTABILĂ

Nr. crt.	Componentă diazotabilă	Extincţii
1	Sulfanilamidă	0,76
2	Sulfatiazol	0,75
3	Acid sulfanilic	0,50

Deoarece acidul sulfanilic dădea valori scăzute, iar reactivul cu sulfatiazol nu avea stabilitate (separa depozit cristalin pînă a doua zi), drept componentă diazotabilă a fost aleasă sulfanilamida.

Tabela 2

VARIAŢIA EXTINCŢIEI CU CONCENTRAŢIA NED

Nr. crt.	Conc. NED în reactiv, %	NED în probă, µmoli	Extincţii cuva 1 cm	
			1,15 µec. iod	2,3 µec. iod
1	0,002	0,077	0,20	0,20
2	0,005	0,193	0,38	0,37
3	0,010	0,386	0,56	0,72
4	0,015	0,580	0,565	1,01
5	0,020	0,77	0,53	1,05
6	0,025	0,96	0,515	1,00
7	0 030	1,16	0,505	0,96
8	0 050	1,93	0,43	0,92
9	0 070	2,70	0,40	0,86

Tabela 3

VARIAȚIA EXTINCȚIEI CU CONCENTRAȚIA SULFANILAMIDEI

Nr. crt.	Iod, µec.	Extincții				
		sulfanilamidă în reactiv %				
		0,04	0,2	0,4	0,7	1
1	3,0	0,71	1,27	1,44	1,44	1,43
2	2,0	0,44	0,78	0,90	0,93	0,93
3	0,9	0,20	0,36	0,44	0,44	0,45
4	0,4	0,09	0,175	0,20	0,195	0,205

Concentrația hidroxilaminei în reactivul de culoare s-a dovedit că nu are influență mare asupra coloratiei. În experiențe efectuate cu reactivi conținînd 0,5 și, respectiv, 5% clorhidrat de hidroxilamină s-au obținut extincții apropiate.

Concentrația NED. S-au preparat reactivi de culoare cu 0,2% sulfanilamidă și 5% clorhidrat de hidroxilamidă și cantități variabile de NED. S-a efectuat reacția de culoare, după cum s-a menționat, cu două cantități de iod. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 2.

Din aceste rezultate se constată că extincția crește repede cu cantitatea de NED, apoi scade lent. Valoarea maximă a extincției corespunde unui conținut (molar) de NED echivalent cu 1/3—1/4 din conținutul de iod. Concluzia acestor probe este că reactivul de culoare va trebui să conțină cantități de NED corespunzătoare cantităților de iod dozate.

Concentrația sulfanilamidei. S-au preparat reactivi de culoare cu 0,02 % NED, 5% clorhidrat de hidroxilamidă și cantități variabile de sulfanilamidă. S-au efectuat reacții de culoare cu cantități variabile de iod. Rezultatele sînt prezentate în tabela 3.

Se constată că pentru concentrații ale sulfanilamidei cuprinse între 0,4 și 1% (în reactivul de culoare) extincțiile sînt practic constante. Se alege pentru lucru concentrația de 0,7%.

Compoziția reactivului de culoare pentru determinarea unor cantități de maximum 3 µec. iod s-a stabilit a fi următoarea:

— sulfanilamidă 0,7%;
— *N*-(l-naftil)-etilendiamină. 2 HCl, 0,02 %;
— hidroxilamină HCl 5 %.

Modul de preparare a reactivului de culoare s-a stabilit în urma observațiilor că dizolvarea NED trebuie făcută după dizolvarea la cald a sulfanilamidei și răcire (în soluție la cald NED se degradează) și înaintea hidroxilaminei (în caz contrar solubilizarea este dificilă).

Stabilitatea reactivului de culoare. La 2—3 zile de la preparare se constată uneori o ușoară îngălbenire care se accentuează cu timpul chiar la păstrare în absența luminii. Cu toate acestea reacția de culoare nu este influențată chiar după 12 zile de păstrare la întuneric la temperatura laboratorului.

Concentrația optimă a ionilor de hidrogen

S-a căutat dependența coloratiei de concentrația acidului acetic în mediul de reacție și de volumul acestuia. În soluțiile de iod cu concentrații variabile de acid acetic s-a adăugat reactivul de culoare; după menținere 10 min la 20°C s-au diluat la 20 ml și fotometrat în cuve de 1 cm, filtrul S_{53}. Deoarece, după cum se va vedea în continuare, unele săruri influențează intensitatea coloratiei, s-au făcut probe și în prezența simultană a cîte 1 mec. Na_2SO_4 și 0,4 mec. KBr. Rezultatele sînt prezentate în tabela 4.

Tabela 4

VARIAȚIA EXTINCȚIEI CU MEDIUL DE REACȚIE

Nr. crt.	Mediu de reacție (volum și adaosuri)	Iod, µec.	Extincții la conținut de acid acetic, %				
			2,5	5	12,5	25	50
1	4 ml	1,75	0,61	0,72	0,81	0,89	0,96
2	8 ml	1,75	0,68	0,76	0,84	0,93	0,98
3	5 ml Na_2SO_4; KBr	1,9	0,68	0,87	0,92	0,94	0,97
4	9 ml Na_2SO_4; KBr	1,9	0,87	0,92	0,96	0,98	0,99

Se constată că asupra extincției are o influență hotărîtoare concentrația acidului acetic, și anume extincția crește cu concentrația acidului. De asemenea, la concentrații egale de acid, dublarea volumului mediului de reacție duce la o ușoară creștere a extincției.

În altă serie de experiențe efectuate la concentrație constatată a acidului acetic, în timpul reacției de culoare s-a variat volumul mediului de reacție, determinîndu-se și *p*H-ul în timpul reacției. Probelele conțineau cîte 1,9 µec. iod, 1 mec. Na_2SO_4 și 0,5 mec. KBr, concentrația acidului acetic a fost la toate 16,7%, iar volumul final 20 ml. Rezultatele sînt prezentate în tabela 5.

Se constată, ca de altfel și din tabela 4, că extincția crește cu volumul mediului de reacție; de asemenea, că la volume mici, probabil că prezența componenților mediului în concentrații ridicate influențează disociația acidului acetic, sau că, datorită concentrațiilor ridicate ale componenților mediului, are loc o parțială inhibare a uneia dintre cele trei reacții. Se impune deci ca reacția de culoare să fie efectuată în volum standardizat. Din rezultatele prezentate se mai observă o creștere a extincției, cu scăderea *p*H-ului mediului de reacție.

Tabela 5

VARIAȚIA EXTINCȚIEI ȘI *p*H-ULUI CU VOLUMUL MEDIULUI DE REACȚIE LA CONCENTRAȚIE CONSTATATĂ DE ACID ACETIC

Nr. probei	Mediu de reacție		Extincții finale
	volum, ml	*p*H	
1	2	2,5	0,83
2	4	2,2	0,90
3	6	2,1	0,92
4	9	2,05	0,95
5	12	2 0	0,96
6	20	1,9	0,98

Tabela 6

VARIAȚIA EXTINCȚIEI CU *p*H-UL

Nr. crt.	Acid acetic în probă, ml	Acid sulfuric în probă, mec.	*p*H		Extincții	
			A	*B*	*A*	*B*
1	0,25	—	2,45	2,55	0,66	0,82
2	0,5	—	2,3	2,35	0,69	0,90
3	1,0	—	2,1	2,2	0,75	0,90
4	2,0	—	1,95	1,9	0,80	0,90
5	2,0	0,1	1,75	1,75	0,815	0,91
6	2,0	0,2	1,65	1,6	0,805	0,905
7	2,0	0,3	1,60	1,5	0,805	0,895
8	2,0	0,4	1,55	1,45	0,76	0,875
9	2,0	0,6	1.50	1,4	0,725	0,86
10	2,0	0,8	1,40	—	0,71	—

A fost efectuată o ultimă serie de experiențe pentru a preciza legătura dintre extincție și aciditate. Volumul mediului de reacție a fost fixat la 10 ml. Soluții de iod conținînd cîte 1,7 µec. s-au adus la 9 ml cu apă și acid acetic glacial, iar pentru *p*H-uri mai mici de 1,9 și cu soluții de acid sulfuric. După adăugarea a cîte 1 ml reactiv de culoare și menținere 10 min la 20°C s-au determinat extincțiile (în cuve de 0,5 cm) și *p*H-urile. S-au efectuat două grupe de experiențe, una numai cu soluție de iod *A*, alta și în prezența a cîte 1 µec. Na_2SO_4 și 0,5 mec. KBr *B*. Cantitatea de acid folosită și rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 6.

Se constată că, în absența bromurii de potasiu, extincția are valoare maximă și practic constantă pentru un domeniu relativ îngust de *p*H, și anume între 1,9 și 1,6. În prezența bromurii de potasiu, extincția maximă și constantă se obține într-un domeniu de *p*H mai larg, și anume între 1,5 și 2,3. Acest fapt explică și creșterea accentuată a extincțiilor la concentrații scăzute de acid, observată la probele 3—4, în raport cu probele 1 și 2 din tabela 4. Prezența bromurii de potasiu în mediul de reacție determină și o intensificare a extincției cu circa 10%.

Pe baza acestor rezultate se deduce că reacția de culoare trebuie condusă la *p*H apropiat de 1,8 (se obține cînd se asigură în mediul de reacție o concentrație de 20% acid acetic și aproximativ 0,01 *n* acid sulfuric sau acid clorhidric).

Influența unor săruri

Deoarece metoda în curs de elaborare urma să dozeze iodul în prezența a diferiți anioni și cationi (prezenți în mediile biologice sau ceruți de mersul specific al diferitelor analize), s-a examinat influența unor săruri asupra intensității coloratiei. S-a lucrat cu soluții de săruri conținînd circa 2 μec. iod, aduse la *p*H-ul și volumul stabilite anterior și tratate cu reactivul de culoare. Extincțiile s-au determinat față de probe oarbe conținînd sărurile respective și circa 0,2 μec. iod pentru a exclude efectul unor eventuale impurități conținute de sărurile utilizate (substanțe reducătoare sau oxidante). S-au efectuat două grupe

Tabela 7

INFLUENȚA UNOR SĂRURI ASUPRA EXTINCȚIEI

Nr. probei	Sarea și cantitatea	Extincție probă/Extincție-martor	
		Iod + JK	Iod
1	NaCl (1 mmol)	1,08	1,03
2	HCl (1 mmol)	1,08	1,05
3	NH_4Cl (1 mmol)	1,07	1,03
4	$CaCl_2$ (1 mmol)	1,07	—
5	NaBr (1 mmol)	1,14	1,20
6	KBr (1 mmol)	1,14	1,21
7	NH_4Br (1 mmol)	1,14	1,20
8	Na_2SO_4 (0,5 mmoli)	0,95	0,96
9	Na_2SO_4 (1 mmol)	0,93	0,93
10	$(NH_4)_2SO_4$ (0,5 mmol)	0,93	0,95
11	$(NH_4)_2SO_4$ (1 mmol)	0,88	0,92
12	KH_2PO_4 (0,33 mmoli)	0,95	0,99
13	KH_2PO_4 (0,67 mmoli)	0,87	0,91
14	$NH_4H_2PO_4$ (0,33 mmoli)	0,94	0,98
15	$NH_4H_2PO_4$ (0,67 mmoli)	0,86	0,91
16	$CaCl_2$ (1 mmol) + KBr (1 mmol)	1,15	—
17	Na_2SO_4 (0,5 mmoli) + KBr (1 mmol)	1,12	1,16
18	Na_2SO_4 (1 mmol) + KBr (1 mol)	1,11	1,15
19	KH_2PO_4 (0,33 mmoli) + KBr (1 mmol)	1,11	1,18
20	KH_2PO_4 (0,67 mmoli) + KBr (1 mmol)	1,05	1,14

Tabela 8

VARIAȚIA EXTINCȚIEI CU CANTITATEA DE KBr ÎN PROBĂ

Nr. crt.	KBr mec.	Extincție probă/Extincție-martor	
		2 μec. iod	1 μec. iod
1	—	0,93	0,93
2	0,2	1,11	1,13
3	0,5	1,13	1,15
4	1,0	1,12	1,14
5	1,5	1,11	1,11
6	2	1,07	1,07

de probe, una cu iod conținînd iodură de potasiu (1,5 moli iodură de potasiu pentru un echivalent iod), alta cu iod fără iodură de potasiu. În tabela 7 se prezintă rezultatele obținute; extincțiile determinate s-au raportat la valori medii ale unor martori fără săruri.

Se constată că sulfații și fosfații inhibă în oarecare măsură reacția de culoare, iar clorurile și bromurile o intensifică. De asemenea, efectul sulfaților și fosfaților poate fi aproape complet anulat de bromuri. Cationii examinați nu par să influențeze reacția de culoare.

Concentrația optimă a bromurii de potasiu s-a determinat prin efectuarea reacției de culoare în prezența a 1 mec. Na_2SO_4 cu cantități variabile de bromură. Rezultatele s-au raportat la extincțiile martorilor fără sulfat și fără bromură. S-au făcut două grupe de probe, cu 1 și 2 μec. iod. Rezultatele sînt prezentate în tabela 8.

După cum rezultă din datele rezultate, conținutul de bromură de potasiu poate varia în limite destul de largi. Peste 1,5 mec. KBr în probă apare un efect ușor inhibitor. Se stabilește pentru lucru concentrația de 0,05 mec. KBr/ml mediu de reacție.

A fost examinată influența iodurii de potasiu în reacția de culoare, deoarece concentrația ei în mediul de reacție poate varia

Tabela 9

INFLUENȚA IODURII DE POTASIU ÎN REACȚIA DE CULOARE

Nr. crt.	KJ în probă, μec.	Extincție probă/Extincție-martor	
		1,7 μec. iod	0,85 μec. iod
1	0,5	—	1,13
2	1,0	1,12	1,23
3	2,0	1,12	1,25
4	5,0	1,125	1,23
5	10,0	1,125	1,20
6	20,0	1,06	1,10
7	25,0	1,03	1,10
8	30,0	1,00	0,97
9	50	0,96	0,96
10	100	0,84	0,86
11	150	0,77	0,73

prin transformarea iodului în iodură de către substanțele reducătoare din probe. La soluții de iod fără iodură de potasiu conținînd acid acetic s-au adăugat cantități variabile de iodură de potasiu și s-a efectuat reacția de culoare. S-a lucrat în absența bromurii de potasiu cu două cantități de iod. Extincția probelor a fost raportată la cea a martorilor fără iodură de potasiu. Rezultatele sînt prezentate în tabela 9.

La concentrații mici se constată un efect stimulator, care se menține practic constant pentru valori ale raportului iodură/iod cuprins aproximativ între 1 și 5. La concentrații mai mari de iodură de potasiu apare un efect ușor inhibitor. Aceste observații impun la aplicarea metodei unele precauții în privința raportului între iodul redus (de substanțele reducătoare din mediul analizat) și excesul de iod.

Alți factori cu influență asupra intensității coloratiei

Efectul temperaturii asupra intensității coloratiei a fost examinat pe soluții conținînd cîte 1,9 μec. iod în prezența a 0,5 mec. KBr. Reacția de culoare s-a condus la temperaturi diferite, măsurîndu-se extincțiile la 10 și 20 min de la adăugarea reactivului de culoare. Rezultatele prezentate în tabela 10 sînt media a două sau trei determinări.

Se constată că temperatura în limitele încercate poate da variații ale extincției de maximum 3%. În intervalul 23—26°C variațiile sînt mai mici de 1%, astfel încît pentru analize de serie nu mai este necesară termostatarea probelor. La temperaturi sub 23°C, durata de 10 min pentru reacția de culoare pare a nu fi suficientă, viteza de cuplare probabil că este redusă, iar peste această temperatură are loc o creștere a vitezei de descompunere a sării de diazoniu.

Timpul necesar obținerii intensității maxime a coloratiei și stabilitatea ei în timp s-au determinat prin măsurarea extincțiilor la diferite intervale de timp, la probe cu 1,75 μec. iod executate în condițiile stabilite anterior. S-a constatat că valoarea maximă a extincției se obține după 10 min și că se menține constantă pentru o durată de circa 40 min, după care are loc o ușoară scădere.

Pentru analize de serie vasele închise (cu rodaj) utilizate curent în iodometrie și păstrarea probelor ferite de lumină constituie o dificultate de ordin practic. Datorită concentrației mici a iodului în condițiile prezentei metode, s-a presupus că pierderile prin evaporare ca și cele sub acțiunea luminii ar putea fi neglijabile pentru durate scurte de timp, creîndu-se astfel posibilitatea efectuării reacțiilor în eprubete simple. În acest sens s-au efectuat probe cu cîte 2 μec. iod, rezultatul lor fiind

Tabela 10

VARIAȚIA EXTINCȚIEI CU TEMPERATURA MEDIULUI DE REACȚIE

Nr. crt.	Temperatură, °C	Extincții cuva 0,5 cm	
		după 10 min	după 20 min
1	14	1,015	1,035
2	17	1,020	1,045
3	20	1,025	1,045
4	23	1,025	1,030
5	26	1,022	1,020
6	30	1,017	1,017

Tabela 11

PIERDERI DE IOD ÎN DIFERITE CONDIȚII

Nr. probei	Condiții experimentale	Pierderi de iod, %
1	20 min la întuneric în eprubetă închisă	< 0,5
2	20 min la lumină în eprubetă închisă	< 0,5
3	20 min la întuneric în eprubetă deschisă	0,5—1
4	20 min la lumină în eprubetă deschisă	0,5—1
5	10 min la lumină în eprubetă deschisă	< 0,5
5	5 min la lumină în eprubetă deschisă	< 0,5
7	agitare 1 min, repaus 4 min la lumină, eprubetă deschisă	2—3
8	agitare 5 min la lumină, eprubetă deschisă	4—5

Tabela 12

VARIAȚIA EXTINCȚIEI CU CANTITATEA DE IOD

Nr. crt.	Iod, μec.	Extincții
1	0,2	0,11; 0,10
2	0,4	0,22; 0,22
3	0,8	0,43; 0,44
4	1,3	0,70; 0,70
5	1,8	0,97; 0,96

prezentat în tabela 11. S-au calculat pierderile procentuale față de martorii tratați cu reactivul de culoare imediat după adăugarea iodului.

Se constată că menținerea probelor în eprubete deschise la lumină pînă la 10 min nu afectează sensibil rezultatul analizei. Agitarea probelor va trebui interzisă.

S-a mai constatat în altă serie de probe că modul de adăugare a reactivului de culoare poate duce la variații mari ale extincției. Adăugarea lentă a reactivului astfel încît să formeze strat superior și amestecarea ulterioară duc la rezultate nereproductibile și mai mici cu pînă la 8% decît la adăugare rapidă (suflare din pipetă în lichidul din eprubetă și agitare energică). În ultimul caz se obțin rezultate reproductibile.

Precizia metodei

Variația extincției cu cantitatea de iod s-a determinat prin efectuarea reacției de culoare în condițiile stabilite, cu cantități variabile de iod, volum 10 ml, cuva 0,5 cm. Efectul impurităților a fost eliminat prin utilizarea de martori cu cîte 0,2 μec. iod, cantitate adăugată în plus și la probe. Rezultatele obținute în două serii de probe sînt prezentate în tabela 12.

Se constată că variația extincției cu cantitatea de iod este liniară în domeniul de concentrații examinat.

Calculul erorilor este prezentat în tabela 13.

S-au calculat eroarea medie a valorii individuale θ, eroarea medie pătratică a valorii individuale s și eroarea medie pătratică a valorii medii S.

Modul de lucru

Reactivii necesari

R_1 — la 300 ml apă distilată se adaugă 200 ml acid acetic glacial, 6 g bromură de potasiu și 0,6 ml acid clorhidric concentrat.

R_2 — în 100 ml apă distilată fierbinte se adaugă 0,7 g sulfanilamidă, se agită pînă la dizolvare și se răcește. Se dizolvă apoi pe rînd 0,02 g diclorhidrat de *N*-(1-naftil)-etilendiamină și 5 g clorhidrat de hidroxilamidă.

Efectuarea analizei

Soluția de iod conținînd între 0,2 și 2 μec. iod este diluată la 4 ml cu apă. Se adaugă 5 ml R_1, evitîndu-se agitarea (reactivul se va prelinge pe peretele eprubetei), apoi 1 ml R_2, în jet puternic, și se agită bine imediat. Dacă temperatura soluțiilor este diferită de 20—30°C, înaintea adăugării lui R_1 proba se va menține cîteva minute în baia de apă. Se menține eprubeta 10 min la 23—26°C, se fotometrează în cuve de 0,5 cm, filtrul S_{53}. Pe curba de calibrare construită în prealabil se determină conținutul de iod al probei analizate.

Tabela 13

CALCULUL ERORILOR

Nr.	X_i, μec. iod	x_i μec. iod	$x_i - X_i$	$(x_i - X_i)^2$	$\theta = \frac{\sum (X_i - X_i)}{n}$	$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_i)^2}{n}}$	$S = \frac{s}{\sqrt{n}}$
1	0,2	0,204	+ 0,004	16.10^{-6}			
2	0,2	0,186	— 0,014	196.10^{-6}			
3	0,4	0,408	+ 0,008	64.10^{-6}			
4	0,2	0,408	+ 0,008	64.10^{-6}			
5	0,8	0,798	— 0,002	4.10^{-6}			
6	0,8	0,817	+ 0,017	289.15^{-6}	0,0074	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
7	1,3	1,299	— 0,001	1.10^{-6}			
8	1,3	1,299	— 0,001	1.10^{-6}			
9	1,8	1,799	— 0,001	1.10^{-6}			
10	1,8	1,782	— 0,018	324.10^{-6}			
Σ	—	—	— 0,074	960.10^{-6}			

Concluzii

S-a elaborat o micrometodă fotocolorimetrică de dozare a iodului, simplă și rapidă, aplicabilă la analize de serie și s-au stabilit condițiile de lucru în care erorile accidentale să influențeze cît mai puțin rezultatele.

Prin tehnica recomandată se pot doza cantități de 0,2—2 μec. iod în 4 ml soluție, cu o eroare medie de ± 0,0074 μec. iod.

Metoda poate fi ușor adaptată și pentru alte cantități de iod. Datorită simplicității, metoda se pretează pentru automatizare.

Bibliografie

1. Zak, B. Iodine. Colorimetric Determination of Nonmetals, editată de Boltz, D. F., Interscience Publishers, New York—London, 1958 (trad. din l. rusă), I. I. L., Moscova, 1963, p. 219—255.
2. Endres, G. și Kaufman, L. În: Z, physiol. Chem., **243**, 1936, p. 144.
3. Bratton, A. C., Marshall, E. K., Babbitt, D. și Hendrickson, A. R. În: J. Biol. Chem., **128**, 1939, p. 537. Citat după: Allport, N. L. și Keyser, J. W. Colorimetric Analysis Ed. 2, Chapmann. & Hall Ldt., 1, London, 1954, p. 320—326.
4. Jacobs, J. și Morris, B. The Analytical Chemistry of industrial Poisons, Hazards and Solvents, Ed. 2, Interscience Publishers Inc. New York, 1959, p. 357—359. Citat după: Popa, I. și Armășescu, L. În: Farmacia, 9, nr. 6, 1961, p. 367—370.

Fabrica de antibiotice — Iași

SCURTE COMUNICARI

B. Calmanovici și E. Bădulă:

Separarea HCl—CH_3COOH cu ajutorul schimbătorilor de anioni

Separarea HCl—CH_3COOH cu ajutorul schimbătorilor de anioni poate avea loc tot datorită fenomenului de excludere a ionilor [1].

În cazul anioniților este necesar ca materialul schimbător să se afle în forma clor, pentru ca la încărcarea coloanei cu amestecul de separat HCl să apară primul în efluent, în timp ce CH_3COOH îl va urma, cu o oarecare întîrziere (datorită unui efect fizic de reținere în apa din interiorul schimbătorului).

Schimbătorii de anioni care au fost utlizați la separarea unor amestecuri de HCl—CH_3COOH în determinările de laborator, împreună cu unele din caracteristicile lor, sînt indicați în tabela 1. Se poate observa că au fost luate în considerație mai multe tipuri de schimbători, de tărie și structură diferite.

Tabela 1

Nr. crt.	Material	Granulație, mm	Tip	Materii prime
1	Dowex 1	< 0,8	puternic bazic	polistiren-DVB $[N^+(CH_3)_3]$
2	Wofatit L 150	> 0,8	puternic bazic	polialchilenimină
3	Wofatit L 150	0,3—0,8	puternic bazic	polialchilenimină
4	Wofatit MD	0,3—0,8	slab bazic	poliamine aromatice
5	Deacidite FF	0,3—0,8	puternic bazic	polistiren-DVB
6	Deacidite E	0,3—0,8	mediu bazic	poliamine alifatice
7	Castell A 300	0,3—0,8	puternic bazic	polistiren-DVB
8	Amberlite IR 4 B	0,3—0,8	slab bazic	polietilen-poliamin-fenol CH_2O
9	Amberlite IR 45	0,3—0,8	slab bazic	polistiren-poliamine-DVB
10	Dowex 2	0,3—0,8	puternic bazic	polistiren DVB
11	Amberlite IRA 400	0,3—0,8	puternic bazic	polistiren DVB
12	Dowex 21 K	0,3—0,8	puternic bazic	polistiren DVB
13	Amberlite IRA 410	0,3—0,8	puternic bazic	polistiren DVB
14	Relite 3 A	0,3—0,8	puternic bazic	grupe cuaternare
15	Imac A 27 P	0,3—0,8	slab bazic	poliamine aromatice
16	A 30 T	0,3—0,8	mediu bazic	poliamine alifatice

Cunoscînd faptul că nu toți anioniții se comportă identic în ceea ce privește spălarea urmelor de clor, s-a procedat la analiza spălării clorului de pe material. Prin aceasta s-au selecționat materialele care se spală ușor și s-au eliminat cele cu spălare anevoioasă, cunoscînd că în nici un caz acestea nu vor produce o separare mulțumitoare HCl—CH_3COOH.

Urmărirea spălării clorului. Cîte 1 g din

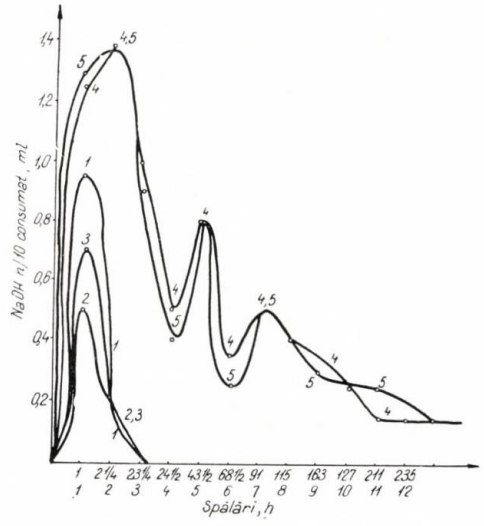


Fig. 1:
1 — Dowex 21K; *2* — Amberlite IRA 400; *3* — Relite 3A; *4* — Imac A27P; *5* — Duolite A 30T.

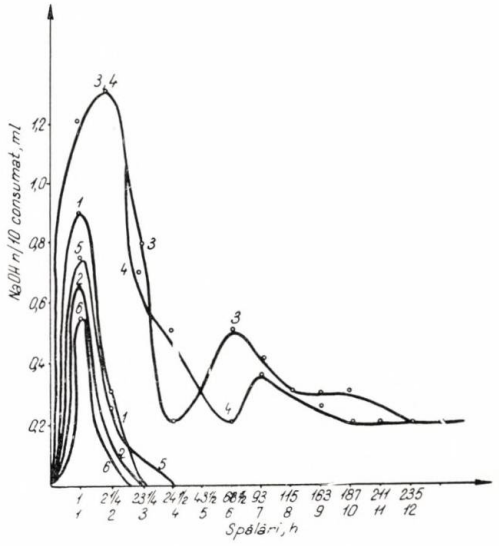


Fig. 2:
1 — Deacidite II; *2* — Amberlite IR 4B; *3* — Amberlite IR 45; *4* — Deacidite E; *5* — Dowex 2.

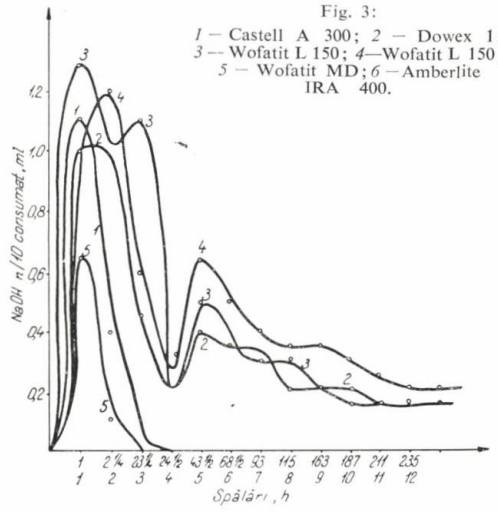


Fig. 3:
1 — Castell A 300; *2* — Dowex 1; *3* — Wofatit L 150; *4*—Wofatit L 150; *5* — Wofatit MD; *6* — Amberlite IRA 400.

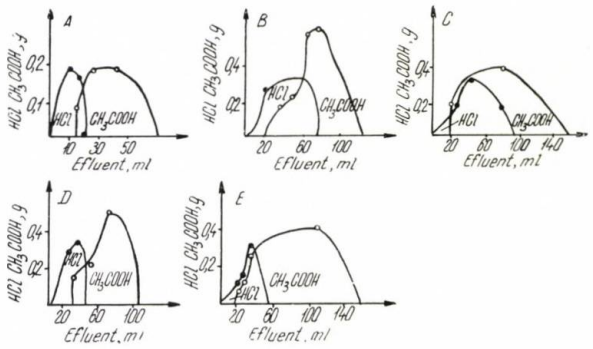


Fig. 4:
a — Amberlite IRA 400; *b* — Amberlite IR 410; *c* — Relite 3 A; *d* — Dowex 2; *e*— Castell A 300.

Tabela 2

Nr. crt.	Material	Granulație mm	Lungime strat, cm	Secț., cm²	HCl intr., g¹	HCl găsit, g	CH_3COOH intr., g²	CH_3COOH găsit, g	Eroare, %		Conc. HCl		Conc. CH_3COOH		HCl liber de CH_3COOH, %	CH_3COOH liber de HCl, %	Încărcare coloană sol. de separat, ml
									1	2	iniț., %	după sep., %	iniț., %	după sep., %			
1	Amberlite IRA 410	0,3—0,8	59	1	0,7	0,68	1	0,95	−3	−5	3,5	1,5	5	1,3	50	65	20
2	Dowex 2	0,3—0,8	59	1	0,7	0,73	1	0,97	+4,5	−3	3,5	1,5	5	1,2	60	60	20
3	Amberlite IRA 400	0,3—0,8	59	0,5	0,35	0,35	0,5	0,495	0	−1	3,5	1,8	5	0,7	70	70	10
4	Castell A 300	0,3—0,8	59	1	0,7	0,69	1	1,05	−1,5	+5	3,5	0,5	5	0,4	15	50	20
5	Relite 3 A	0,3—0,8	59	1	0,7	0,7	1	1	0	0	3,5	0,3	5	0,3	6	30	20

Observație. Tote determinările au fost efectuate la debitul de 2 ml/min. cm².

fiecare din anioniții redați în tabela 1 a fost tratat în două reprize de cîte o oră cu HCl 10% vol. A urmat o spălare cu cîte 25 ml apă distilată pentru a elimina cantitatea mare de clor, iar apoi au început determinările propriu-zise. Pentru fiecare spălare s-au utilizat cîte 25 ml apă distilată, iar la timpii notați în abscisele din figurile 1, 2 și 3 s-a analizat aciditatea unor fracțiuni identice din toate probele, prin titrare cu NaOH *n*/10. Rezultatele operațiilor de spălare sînt redate în figurile 1, 2 și 3.

Se constată diferențe mari între diverșii anioniți reprezentați. În general schimbătorii puternic bazici se spală mai repede decît cei slab bazici, iar cei cu granulație mai mică — mai repede decît cei cu granulație mare.

Pentru determinări de separare a HCl—CH_3COOH pe coloană, au fost aleși schimbătorii anioniți: Amberlite IRA 400, Dowex 2, Amberlite IRA 410, Castell A 300 și Relite 3 A.

Figura 4 și tabela 2 prezintă date în legătură cu separările obținute. Se constată că ele sînt inferioare separărilor rezultate în condiții de lucru similare (încărcare, lungime, granulație, debit), cu schimbători de cationi.

1. C a l m a n o v i c i, B. și colab. În: Rev. Chim. 15, nr. 2, febr. 1964, p. 107.
2. W h e a t o n, H. În: Ind. Eng. Chem. 1953, p. 228.
3. N e l s o n, E. În: J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 329.
4. B l a s i u s, Ed. Die Chemie Analyse, Stuttgart, 1958, Ferd. Entze Verlag.
5. I o n e s c u, T. Schimbători de ioni, București, Editura tehnică, 1961.

○ ○ ○

A. P a v e l: **Influența intensității fluidizării asupra coeficientului de schimb de căldură între particulele solide și agentul de fluidizare gazos**

Starea de omogenitate și stabilitate a stratului fluidizat, ·..re, printre altele, determină intensitatea schimbului de căldură, este caracterizată de gradul de agitație al particulelor solide în strat, adică de intensitatea fluidizării. De cele mai multe ori, însă, de acest lucru nu s-a ținut cont în cercetările experimentale.

În lucrările [1,2] s-a încercat considerarea influenței intensității de agitație a particulelor solide asupra schimbului de căldură în strat fluidizat prin introducerea numărului lui Kirpicev, Ki — criteriu de similitudine[3]. Așa cum remarcă autorii lucrărilor[1,2], dacă greutatea specifică a particulelor solide și caracteristicile fizice ale agentului de fluidizare variază în limite reduse, atunci numărul Ki este echivalent diametrului particulelor solide

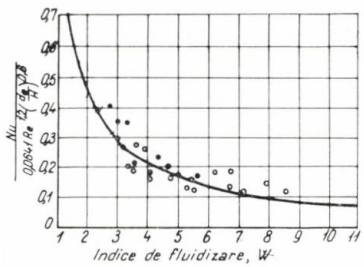


Fig. 1:
o — nisip cuarțos (nisip de Văleni); ● — catalizator Cu-Ni.

și, evident, va exercita asupra schimbului de căldură o aceeași influență ca și diametrul particulelor solide, fără a caracteriza starea de agitație a stratului. Starea de agitație a particulelor solide în strat și influența sa asupra schimbului de căldură au fost caracterizate și luate în considerație în lucrarea[4] prin introducerea indicelui de fluidizare *W* (criteriu de similitudine), reprezentînd raportul dintre viteza de lucru în secțiunea liberă a aparatului de fluidizare și viteza critică (viteza la începutul fluidizării). În urma prelucrării datelor experimentale a fost obținută o dependență invers proporțională între numărul Nusselt Nu și indicele de fluidizare *W*.

După cum se știe[5—7], intensitatea și eficacitatea agitației particulelor solide în strat și, deci, intensitatea și eficacitatea

schimbului de căldură depind de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sînt următorii: viteza și caracteristicile fizice ale agentului de fluidizare, înălțimea stratului, dimensiunea și greutatea specifică a particulelor solide. Prin aplicarea teoriei similitudinii în cazul schimbului de căldură în strat fluidizat s-a arătat[7] că numărul Nusselt Nu (și, în consecință, coeficientul de schimb de căldură α) este o funcție compusă, depinzînd de: numărul Reynolds Re, numărul Prandtl Pr, indicele de fluidizare W și indicele de similitudine d_e/H. Această funcție compusă a fost aflată[8] prin prelucrarea datelor experimentale obținute de autor pe o instalație de laborator cu fluidizare continuă în regim staționar. S-a constatat, astfel, că dependența dintre Nu și W este o funcție invers proporțională de puteri, exponentul indicelui de fluidizare W avînd valoarea $n = -0{,}93$. În figura 1 sînt date, în coordonate $\frac{Nu}{0{,}0641\ Re^{1,2}\left(\frac{d_e}{H}\right)0{,}6}$ și W, rezultatele cercetărilor experimentale[8]. După cum rezultă din această figură, o dată cu creșterea indicelui de fluidizare W (prin creșterea vitezei de lucru pentru o viteză critică constantă sau prin reducerea vitezei critice pentru o viteză de lucru constantă), influența intensității fluidizării asupra schimbului de căldură scade. Începînd cu o anumită valoare a indicelui W ($W \cong 6$) influența intensității fluidizării asupra schimbului de căldură se reduce atît de mult, încît, practic, ea poate fi neglijată.

În concluzie, pentru scopurile practice, pentru indicele de fluidizare W se recomandă următorul domeniu de variație:

$$2 \leqslant W \leqslant 6.$$

1. Fedorov, I. M. În: Dokt. diss. MIHM, Moskva, 1950.
2. Șarlovskaia, M. S. În: Kand. diss. AN SSSR, Sibirskoe otdelenie, 1958.
3. Pavel, A. În: Kand. diss. MIHM i GP im. Gubkina, Moskva, 1963.
4. Șahova, N. A. În: Kand. diss. MIHM, Moskva, 1954.
5. Leva, M. În: Fluidization. Mc. Graw- Hill, New York Toronto – London, 1959.
6. Pavel, A. În: Izv. Vyssih. Uceb. zav. Neft i gaz, nr. 7, 1964, p. 77–84.
7. Pavel, A. În: Buletinul Institutului de petrol, gaze și geologie, X, 1963, p. 97–105.
8. Pavel, A. În: Buletinul Institutului de petrol, gaze și geologie, XI, 1964, p. 143–162.

◇ ◇ ◇

Fr. Harnagea și S. Bădilescu:

Dozarea spectrofotometrică în infraroșu a *N*,*N*-di-*n*-butil-*p*-clorbenzensulfonamidei și a *p*-clorbenzensulfoclorurii în prezența bis-(*p*-clorbenzen) sulfonei

N,*N*-di-*n*-butil-*p*-clorbenzensulfonamida (I), utilizată în combaterea mușteloor rezistente la DDT conține ca impuritate principală bis- (*p*-clorbenzen) sulfona (II), care însoțește și intermediarul folosit la sinteza sulfonamidei, *p*-clorbenzensulfoclorura (III).

În nota de față se prezintă metodele de analiză spectrofotometrică în infraroșu a sulfonamidei (I) și a *p*-clorbenzensulfoclorurii (III) în prezența sulfonei (II). Aparatul folosit a fost un spectrofotometru UR 10 Carl Zeiss Jena utilizîndu-se cuva de KBr 0,28 mm, iar ca dizolvant sulfură de carbon. Substanțele-etalon au fost purificate pînă la constanta punctelor de topire: (I) p.t. 37–37,5°C, (II) p.t. 147,5°C și (III) p.t. 53°C conforme cu datele din literatura de specialitate.

Din spectrele de absorbție ale compușilor (I), (II) și (III), s-au ales ca benzi de lucru următoarele: banda de la 925 cm^{-1} pentru sulfonamida, (I) banda de la 1 212 cm^{-1} pentru sulfoclorura (III) și benzile de la 585, 633 și 1 345 cm^{-1} pentru sulfone (II).

Analiza amestecului de sulfonamidă (I) *și sulfonă* (II). Dozarea sulfonamidei (I) s-a făcut utilizîndu-se coeficientul de extincție calculat pe banda de la 925 cm^{-1}. Pentru dozarea celuilalt component din amestec, sulfona (II), a fost necesară folosirea unei curbe de etalonare. În lipsa acesteia valorile obținute pentru sulfona (II) sînt mai mari decît cele reale datorită influenței benzilor din acest domeniu ale sulfonamidei (I). Figura 1 reprezintă curbele de etalonare trasate pentru sulfona (II) în stare pură (liniile punctate) și pentru sulfona (II) în prezența sulfonamidei (I) (liniile pline), raportul dintre sulfonamidă și sulfonă fiind de 1:4 pînă la 1:8 (corespunzătoare unor produse tehnice). Metoda a fost verificată pe o serie de amestecuri sintetice cu compoziții asemănătoare cu produsul tehnic, rezultatele fiind trecute în tabela 1.

Eroarea metodei este de ± 1% la dozarea sulfonamidei (I) și de ± 2% (585 cm^{-1}),

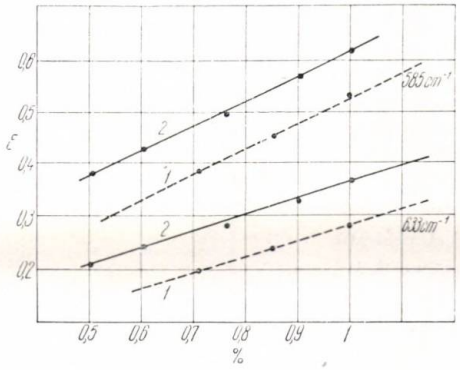


Fig. 1:
1 – sulfonă (II) pură; *2* – sulfonă (II) în prezența sulfonamidei (I).

Tabela 1

Nr. probei	Sulfonamida (I)				Sulfona (II)						
	introdus, %	găsit, %	diferență	eroare, %	585 cm^{-1}				633 cm^{-1}		
					introdus, %	găsit, %	diferență,	eroare, %	găsit, %	diferență	eroare, %
1	74,79	73,94	−0,85	1,1	25,21	25,48	+0,27	1,1	25,48	+0,27	1,1
2	80,00	79,53	−0,47	0,6	20,00	19,60	−0,4	2,0	19,92	−0,08	0,4
3	71,12	72,09	+0,97	1,3	28,88	28,14	−0,74	2,5	28,88	−0,74	2,5
4	85,63	86,57	+0,94	1,1	14,37	14,06	−0,36	2,5	14,8	+0,43	2,9

Tabela 2

Nr probei	Sulfoclorura (III)				Sulfona (II)			
	introdus, %	găsit, %	diferență	eroare, %	introdus %	găsit, %	diferență	eroare, %
1	84,64	84,60	−0,02	0,02	15,59	15,86	+0,32	2
2	89,59	91,30	+1,71	1,9	10,41	10,61	+0,20	1,9
3	82,37	81,60	−0,77	0,92	17,63	18,00	+0,37	2,1

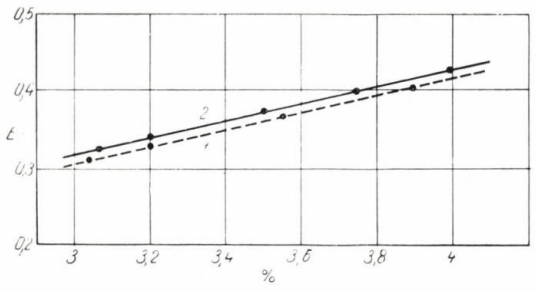


Fig. 2:
1 — sulfoclorură pură (III);
2 — sulfoclorură (III) în prezența sulfonei (II).

respectiv ± 1,4% (633 cm^{-1}) la dozarea sulfonei (II).

Analiza amestecului de sulfoclorură (III) și *sulfonă* (II). Utilizarea curbei de etalonare s-a dovedit necesară și în cazul dozării sulfoclorurii (III) în prezența sulfonei (II), pentru a se înlătura erorile datorită interinfluenței benzilor din domeniul de lucru. Figura 2 reprezintă curba de etalonare trasată pentru sulfoclorura (III) în stare pură (linia punctată) și sulfoclorura (III) în prezența sulfonei (II) (linia plină).

Dozarea sulfonei (II) din amestec s-a făcut folosind coeficientul de extincție calculat pe banda de la 1 345 cm^{-1}, iar verificarea metodei s-a făcut pe amestecuri sintetice. Rezultatele sînt prezentate în tabela 2.

Eroarea metodei este de ± 1% la dozarea sulfoclorurii (III) și ± 2% la dozarea sulfonei (III).

Laboratorul de cercetări
Combinatul chimic — Borzești

◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇

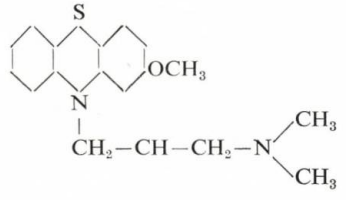
L. Murea, H. Beral, E. Cuciureanu și M. Madgearu:

Dozarea metoxi-3-(dimetilamino-3-metil-2-propil)-10-phenotiazin (nozinan) din forme farmaceutice

Nozinanul sau Levopromazina este un medicament cu acțiune neuroleptică din clasa phenotiazinelor. Este sintetizat de casa Specia și condiționat sub denumirea de Nozinan în fiole a 1 ml, cu un conținut de 25 mg și comprimate de 25 mg, precum și sub denumirea de Minozinan, comprimate de 2 mg.

În comprimate produsul se găsește sub formă de maleat, iar în fiole sub formă de clorhidrat.

Produsul are formula:



Metoda de dozare prevăzută (precipitarea cu acid silicotungstic și cîntărirea după uscare a complexului format) fiind laborioasă și greoaie, bazîndu-se pe experiența obținută la dozarea altor derivați fenotiazinici (Clorpromazină, Prometazin, Multergan), ne-am propus un studiu pentru dozarea amperometrică a acestui produs cu sulfat de ceriu.

Deoarece în studiile anterioare s-a constatat că condițiile de titrare variază de la un derivat la altul, s-a urmărit mersul titrării, ținînd seamă de aciditatea mediului și de tensiunea aplicată la electrozi. Pe baza acestui studiu s-a elaborat o metodă de dozare simplă și rapidă, bazată pe oxidarea nucleului fenotiazinic cu sulfatul de ceriu în mediu acid.

Partea experimentală

Reactivii necesari au fost: soluție din sulfat de ceriu 0,02 *n*; acid sulfuric 4 *n* (20%) și alcool etilic.

Aparatura folosită a fost formată dintr-un polarograf Heyrovski, un agitator electromagnetic și electrozi de platină.

Modul de lucru

Nozinan comprimate. Dozarea se face direct pe pulberea de comprimate, o prealabilă extracție nefiind necesară.

După ce s-a stabilit greutatea medie a comprimatelor, se pulverizează 10 comprimate, se omogenizează, se cîntărește o cantitate corespunzătoare la 0,015 g substanță activă și se introduce într-un pahar de titrare; se adaugă 2 ml alcool etilic, se agită și se lasă în repaus 5 min. Se adaugă 60 ml acid sulfuric 4 *n* și 30 ml apă. Se introduc electrozii de platină în soluție, se aplică o tensiune de 50—100 mV și se titrează sub continuă agitare cu sulfat de ceriu 0,02 *n*, adăugînd cîte 0,5 ml pînă la apropierea punctului de echivalență, apoi se adaugă cîte 0,2 ml la interval de 30 s.

Punctul de echivalență se stabilește grafic prin înregistrarea valorilor de curent în funcție de cantitatea de soluție titrată. 1 ml sulfat de ceriu 0,02 *n* corespunde la 0,003284 nozinan bază.

Pentru Minozinan comprimate se procedează identic.

Mozinan fiole. 2 ml soluție din fiole se introduc într-un balon cotat de 50 ml, care conține 20 ml apă proaspăt fiartă și răcită și se completează la semn.

Întrucît în compoziția fiolelor intră substanțe reducătoare (ca stabilizanți), care reacționează și ele cu sulfatul de ceriu, este necesar a le titra și pe acestea cu iod în mediu neutru (în mediu acid reacționează și Nozinanul).

Din soluția astfel preparată se iau 15 ml și se titrează cu iod 0,02 *n* pînă la apariția unei slabe colorații galbene. 15 ml din aceeași soluție se titrează în felul următor: se adaugă 2 ml soluție sulfat de ceriu picătură cu picătură, apoi se adaugă 60 ml acid sulfuric 4 *n*, se introduc electrozii în soluție, se aplică tensiunea de 50—100 mV și se continuă titrarea ca la comprimate. Calculul se face ținînd seamă de prima titrare cu iod și de diluția efectuată.

Tabela 1

NOZINAN COMPRIMATE, GREUTATE MEDIE 0,25 g, CONȚINUT DECLARAT 25 mg		MINOZINAN COMPRIMATE, GREUTATE MEDIE 0,10 g, CONȚINUT DECLARAT, 2 mg		NOZINAN ÎN FIOLE A 1 ml CONȚINUT DECLARAT, 25 mg	
Cantitatea găsită	Eroarea față de medie	Cantitatea găsită	Eroarea față de medie	Cantitatea găsită	Eroarea față de medie
25,31	+0,32	1,95	−0,03	24,45	−0,69
25,10	+0,11	1,97	−0,01	25,31	+0,17
25,01	+0,02	1,93	−0,05	24,87	−0,27
25,00	+0,01	2,05	+0,07	25,03	−0,11
24,86	−0,13	1,91	−0,07	25,10	−0,04
24,85	−0,14	1,99	+0,01	24,95	−0,19
24,73	−0,26	1,98	0,00	25,11	−0,03
24,71	−0,28	2,05	+0,07	25,58	+0,34
25,33	+0,34	1,88	−0,10	25,28	+0,14
25,03	+0,04	2,08	+0,10	25,72	+0,58
A = 24,99 ± 0,15		A = 1,98 ± 0,04		A = 25,14 ± 0,25	

Este necesar a se introduce mai întîi sulfatul de ceriu, şi apoi acidul sulfuric, pentru a se evita descompunerea stabilizanţilor (sulfit, bisulfit sau pirosulfit de sodiu).

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 1.

Discuţii

În timpul titrării Nozinanului cu sulfat de ceriu se observă la început o creştere a intensităţii curentului pînă la un maximum, după care scade pe măsură ce volumul soluţiei titrate creşte pînă în apropierea punctului de echivalenţă, cînd intensitatea curentului devine constantă, curba avînd forma din figura 1.

În acelaşi timp se observă, după primele adăugări de soluţie titrată, colorarea soluţiei în violet, care se intensifică atît timp cît creşte intensitatea curentului, şi în a doua fază a titrării pe măsura scăderii curentului scade şi intensitatea coloraţiei pînă se decolorează complet. Dispariţia coloraţiei violete este netă şi poate fi observată la adăugarea unei singure picături de soluţie titrată. Momentul decolorării soluţiei însă nu coincide perfect cu punctul de echivalenţă stabilit pe baza inflexiunii curbei amperometrice, fiind o

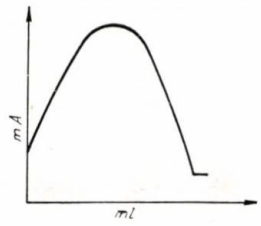


Fig. 1

diferenţă de 0,2—0,3 ml soluţie titrată. Efectuarea determinărilor pentru stabilirea condiţiilor optime de titrare s-a făcut în condiţii diferite, variind aciditatea şi tensiunea aplicată la electrozi, menţinînd constant volumul soluţiei de titrat la 100 ml (inclusiv soluţia titrată).

Variind aciditatea soluţiei se constată că la o concentraţie de acid sulfuric 2 *n*, 2,5 *n* şi 3 *n* se obţin rezultate bune, curbele avînd o inflexiune netă.

Variind tensiunea de la 50 la 400 mV, se observă că se obţin rezultate mai bune dacă se lucrează cu tensiuni mai mici; în lucrările noastre s-a aplicat tensiunea de 50 şi 100 mV fără a observa diferenţe, obţinînd rezultate foarte bune, după cum se vede din tabela 1.

Cu privire la ritmul de titrare, s-a adoptat titrarea mai rapidă pînă la consumarea a circa 2/3 din soluţia titrată, adăugînd cîte 0,5 ml soluţie titrată la intervale de 30 s, apoi s-a micşorat volumul soluţiei titrate adăugînd cîte 0,2 ml, menţinînd acelaşi interval de 30 s.

Stabilirea punctului de echivalenţă se face grafic, pe baza ultimelor 10 puncte, cuprinzînd 5—6 puncte înainte de punctul de inflexiune şi 4—5 puncte după punctul de inflexiune.

Aplicarea acestei metode permite efectuarea unei dozări în circa 30 min, fiind mai specifică, mai exactă şi mai puţin laborioasă decît metoda gravimetrică.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

PROTECŢIA muncii

DETERMINAREA URMELOR DE OXID DE CARBON DIN AER

Gh. Ciuhandu şi V. Rusu

Oxidul de carbon apare frecvent în atmosfera mediului industrial, în vecinătatea instalaţiilor în care el ia naştere în procese de combustie incompletă sau în care este mînuit ca materie primă în diferite sinteze. Riscurile de intoxicare profesională pot fi apreciate din intensitatea expunerii, în funcţie de concentraţia gazului şi de timpul petrecut în mediul toxic. Metodele gaz-cromatografice şi IR-spectrofotometrice elaborate în ultimul timp permit determinarea gazului pînă sub limita de 10 p.p.m. cu ajutorul unei aparaturi costisitoare şi în general greu de adaptat la determinări în serie.

Combinaţia de argint a acidului *p*-sulfamidbenzoic* este redusă de oxidul de carbon în soluţie alcalină, cu formarea unui sol de argint, intens colorat de la

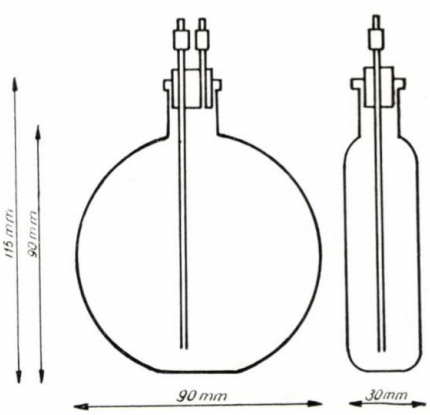


Fig. 1. Recipientul de contact între aerul de analizat şi reactiv.

galben la brun. Prin contactul de 20 de ore între gazul de analizat şi reactiv, urmat de fotometrarea solului în jur de 420 μm, oxidul de carbon a putut fi determinat în aer [1], în hidrogen [2], în bioxid de carbon [3] şi în oxigen [4], pînă la limita de 10 p.p.m.

Soluţia de reactiv conţine întotdeauna ioni de argint într-o concentraţie constantă, întreţinută prin echilibrul:

$$AgHN.SO_2.C_6H_4.COO^- + H_2O \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons Ag^+ + OH^- + H_2N.SO_2C_6H_4.COO^-$$

Reacţia decurge prin repartizarea CO între faza gazoasă şi cea lichidă, în acord cu legea lui Henry, şi reducerea cationilor de argint:

$$2Ag^+ + CO + 4\ OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Ag + CO_3^{2-} + 2\ H_2O$$

* Acidul *p*-sulfamidbenzoic este uşor accesibil ca produs secundar în industria zaharinei.

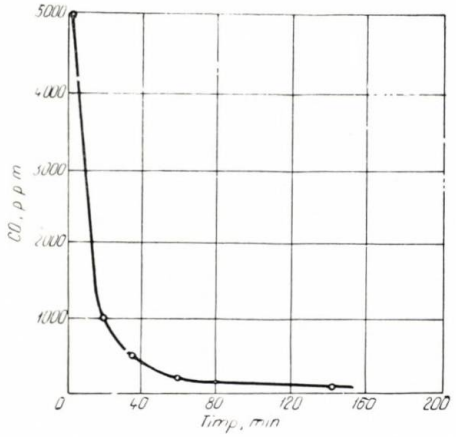


Fig. 2. Curbă de etalonare pentru dozarea crono-colorimetrică.

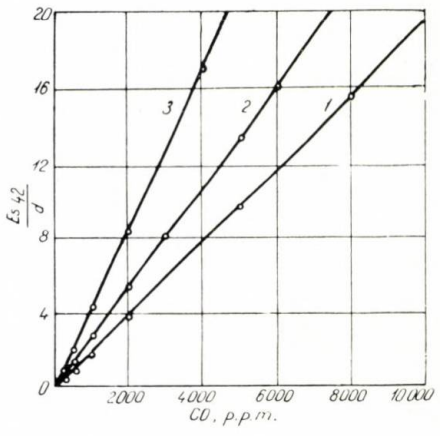


Fig. 3. Curbe de etalonare pentru determinarea fotometrică: *1*—contact de 6 ore în recipiente aplatisate de 125 ml; *2*—contact de 20 ore în baloane Erlenmeyer de 100 ml; *3*—contact de 20 ore în recipiente aplatisate de 125 ml.

Ulterior, Levaggi şi Feldstein au încercat să scurteze durata de contact prin agitarea mecanică timp de două ore a gazului de analizat şi a reactivului în baloane Erlenmeyer de 125 ml cu dop rodat [5]. Încercările noastre au tins spre acelaşi scop, prin utilizarea de sticle aplatisate, în care suprafaţa de contact între gaz şi reactiv se măreşte considerabil.

Modul de lucru şi rezultatele experimentale

Contactul dintre amestecul gazos de analizat şi reactivul argento-sulfamidbenzoic (ASB) a fost efectuat în sticle aplatisate de 125 ml, prevăzute cu dopuri de cauciuc dublu găurite, prin care trec două tuburi de sticlă. Dimensiunile şi forma dispozitivului utilizat se redau în figura 1.

Soluţia de ASB se prepară extemporaneu, scuturînd un volum de *p*-sulfamidbenzoat de sodiu 0,1 *M* cu un volum egal de azotat de argint 0,1 *M* şi solubilizînd precipitatul obţinut cu 0,5 volum de hidroxid de sodiu 1 *M*. Soluţia trebuie să fie incoloră şi perfect transparentă. O opalescenţă sau o coloraţie brună arată că precipitatul de sulfamidbenzoat de argint nu a fost suficient agitat înainte de alcalinizare (incluziuni de azotat de argint).

Amestecurile cunoscute de CO şi aer, necesare trasării curbelor de etalonare, s-au preparat de la volume corespunzătoare de gaze, printr-o tehnică descrisă anterior [2]. Ele au fost introduse în recipientele de contact, prin dislocuirea apei din acestea. Recoltarea probelor de aer de analizat se efectuează tot prin vărsarea apei din sticle, la faţa locului. Cînd atmosfera cuprinde şi H_2S, proba se spală la recoltare prin KOH 20%.

În probele astfel pregătite se introduc, cu ajutorul unei pipete, 10 ml soluţie de ASB. Se adaptează căpăcelele de cauciuc, apoi se aşază sticla în poziţie orizontală, fără a o agita în mod deosebit. Separat, se păstrează 10 ml reactiv într-o eprubetă cu dop rodat plină pînă sus, ca probă-martor.

Pentru fiecare probă recoltată există două variante distincte de dozare a CO: *Determinarea rapidă crono-colorimetrică*, prin măsurarea timpului de viraj al reactivului în raport cu un standard de culoare. Cu cît concentraţia CO este mai mare cu atît timpul de viraj este mai scurt. Variaţia acestuia în funcţie de concentraţia CO în gazul de analizat este redată în figura 2. Ca standard de culoare s-a luat o soluţie de bicromat de potasiu 10^{-4} *M*.

Determinarea fotometrică se efectuează lăsînd probele în continuare în repaus timp de 6 ore de la introducerea reactivului, după care se măsoară absorbţia de lumină a solului format, în domeniul 420 μm, ţinînd cont de proba-martor. Legea Lambert-Beer este respectată pînă peste 8 000 p.p.m. ($m_{S_{42}} = 16$), la grosimi de strat cuprinse între 0,1 şi 5 cm. La concentraţii mai mari de CO, o parte din argintul redus se poate depune pe pereţii vasului. Domeniul de concentraţie în care se poate efectua analiza pe una şi aceeaşi probă este incomparabil mai extins decît la oricare metodă colorimetrică preconizată în trecut.

În figura 3 se reprezintă trei curbe de etalonare trasate pe amestecuri cunoscute de CO şi aer (fotometru Pulfrich, filtru S_{12}).

Comparativ, sensibilitatea determinării poate fi urmărită prin panta celor trei curbe. Recipientele aplatisate permit determinarea într-un interval de timp redus, la 6 ore, de la 15 la 8 000 p.p.m. CO (curba *1*). Contactul de 20 de ore în aceste recipiente asigură o reacţie mai completă şi deci o sensibilitate considerabil mai mare (curba *3*) decît în baloanele Erlenmeyer de 100 ml (curba *2*) preconizate anterior [1].

Din panta curbelor *1* şi *3* mai rezultă că, prin prelungirea de trei ori a timpului de contact (de la 6 la 20 ore), cantitatea de argint se dublează. Acest fapt se interpretează în sensul că viteza de reacţie nu este constantă pe toată durata contactului şi că pe măsură ce oxidul de carbon se consumă din amestecul gazos repartizarea în lichid se încetineşte, în acord cu prevederile legii lui Henry. Ca urmare, în recipiente de forme şi mărimi diferite panta curbelor nu creşte proporţional nici cu mărimea recipientului, nici cu durata contactului. În condiţii identice însă (recipient, durată, temperatură), cantitatea de argint redus depinde numai de concentraţia gazului din amestec.

Determinările de control efectuate pe probe cu un conţinut cunoscut de CO au arătat diferenţe cuprinse între ± 3%.

Bibliografie

1. Ciuhandu, G. În: Studii cercet. chimie, nr. 3—4, 1955, p. 243. Z. analyt. Chemie, **155**, 1957, p. 321. Ibidem, **161**, 1958, p. 345.
2. Ciuhandu, G. şi Krall, G. În: Rev. Chim., **9**, 1959, p. 531. Z. analyt. Chemie, **172**, 1960, p. 81.
3. Ciuhandu, G., Krall, G. şi Giuran, V. În: Acta Chim. Sci. Hung. nr. 1—3, 1961 p. 171.
4. Ciuhandu, G., Rusu, V. şi Diaconovici, M. În: Z. analyt. Chemie, **208**, 1965, p. 81.
5. Levaggi, D. A. şi Feldstein, M. În. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., **25**, 1964, p. 64.

Cronică

Premiul Nobel pentru chimie pe anul 1965

Premiul Nobel pentru chimie pe anul 1965 a fost acordat lui Robert Burns W o o d w a r d, profesor la Universitatea Harvard pentru lucrările sale, caracterizate ca cea mai meritorie contribuţie la sinteza organică.

Născut în 1917 la Boston, R. B. W o o d w a r d şi-a făcut studiile la Massachusetts Institute of Technology din Cambridge, obţinînd în 1937 doctoratul în chimie. El a fost ataşat apoi la departamentul de chimie al universităţii Harvard, unde îşi continuă cercetările. În 1944 devine membru al acestei facultăţi, iar din 1960 conduce catedra de ştiinţe Donner.

Activitatea ştiinţifică a lui R. B. W o o d w a r d este marcată de numeroase şi strălucite succese. Astfel, ca exemple grăitoare trebuie menţionate sinteza completă a clorofilei, realizată în 1963, cercetările asupra peptidelor şi sterolilor sintetici, asupra stricninei şi reserpinei, sinteza unor antibiotice şi anestezice. În consecinţă nu se poate vorbi de o substanţă sau un grup de substanţe a căror sinteză să poată fi considerată ca o încununare a activităţii ştiinţifice a noului laureat al premiului Nobel.

Conferinţă tehnică

În ziua de 11 octombrie a.c. a avut loc în sala de marmură a Pavilionului central de expoziţii din Bucureşti, o conferinţă tehnică ţinută de dr. Shigetoshi W a k a k i despre produsul aminoacid *L*-lizină. Pînă în prezent lizina a fost extrasă din soluţia de hidroliză a proteinei naturale sau produsă în mod sintetic prin diferite metode. Procedeul brevetat de fabricaţie al acestui produs aparţine firmei Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd., Tokyo-Japan. *L*-lizina are o largă întrebuinţare ca adaos pentru furaje animaliere.

Al XX-lea Congres al Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată

Între 12 şi 18 iulie a avut loc la Moscova cel de-al XX-lea Congres al Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC), la care au participat aproape 3 000 de chimişti din 38 de ţări.

Faţă de cele două congrese IUPAC precedente, în care au fost larg dezbătute diversele probleme ale chimiei organice, la acest ultim congres membrii IUPAC şi-au axat atenţia asupra problemelor majore ale chimiei anorganice şi generale, precum şi ale tehnologiei chimice. Cu prilejul acestui congres s-au relevat în mod deosebit succesele metodelor chimiei analitice care permit o purificare atît de înaintată a substanţelor încît se poate identifica prezenţa unui atom dintr-o impuritate în amestec cu un miliard de atomi dintr-o substanţă.

De asemenea, cu prilejul acestui congres s-au relevat posibilităţile de creare de substanţe noi cu proprietăţi foarte interesante, folosind realizările chimiei fizice. Astfel, de exemplu, un nou liant, elaborat de Institutul de chimie fizică din Moscova, folosit la asamblarea elementelor prefabricate din beton este mai rezistent decît însuşi betonul.

La acest congres s-au expus, pentru prima dată pe plan internaţional, rezultatele obţinute de noile ramuri ale chimiei, şi anume ale radiochimiei şi ale chimiei cosmice, care prezintă o importanţă deosebită pentru zborurile cosmice. De asemenea, prin cercetarea compoziţiei chimice şi izotopice a meteoriţilor, s-a putut stabili vîrsta absolută a Pămîntului, care se ridică la mai multe miliarde de ani, şi s-au putut calcula cantitatea de materie cosmică ce cade pe Pămînt. Cu prilejul acestui Congres s-au prezentat 602 comunicări ştiinţifice originale în şase secţii, după cum urmează:

A. Chimia fizică a fenomenelor de suprafaţă şi sisteme disperse.

B. Radiochimia.

C. Chimia cosmică.

D. Chimia anorganică.

E. Chimia analitică.

F. Principiile de tehnologie chimică.

În cadrul primei secţii s-au prezentat 134 de comunicări axate pe următoarele teme:

— aspecte teoretice ale adsorbţiei fizice la interfaţa gaz-solid;

— prepararea adsorbanţilor şi cercetări cu privire la proprietăţile acestora;

— adsorbţie pe zeoliţi;

— adsorbţia amestecurilor de gaze;

— chemosorbţie;

— adsorbţie din soluţii.

Un număr important de comunicări s-au referit la fenomenele de suprafaţă în sistemele disperse, temele principale fiind următoarele:

— straturi moleculare, filme lichide subţiri, tensiune superficială;

— proprietăţi electrice ale sistemelor disperse;

— formarea, stabilitatea şi coagularea sistemelor disperse;

— agenţi activi de suprafaţă, semicoloizi, spume;

— fenomene de suprafaţă la solide;

— proprietăţi optice ale agenţilor activi de suprafaţă, semicoloizilor, emulsiilor, spumelor;

— aerosoli, rezisenţa sistemelor poroase la curgerea gazelor;

— mecanismul fizicochimic, structura şi proprietăţile mecanice ale sistemelor disperse.

În cadrul celei de-a doua secţii s-au prezentat 199 de comunicări axate pe următoarele teme:

— radioliza lichidelor organice;

— polimerizarea cu ajutorul radiaţiilor;

— radioliza apei;

— sinteze sub influenţa radiaţiilor;

— radiochimia polimerilor;

— cataliza sub acţiunea radiaţiilor;

— procesele fundamentale ale solidelor organice;

— sinteza anorganică sub influenţa radiaţiilor;

— radioliza hidrocarburilor;

— radiochimia gazelor;

— radioliza substanţelor adsorbite.

În cadrul celei de-a treia secţii, de chimie cosmică, cele 57 de comunicări prezentate s-au grupat în jurul următoarelor teme principale:

— mineralogia meteoriţilor;

— mineralogia prafului cosmic;

— materiile organice, tectite;

— compoziţia chimică şi izotopică a meteoriţilor;

— izotopii, vîrsta meteoriţilor;

— reacţiile nucleare cu ajutorul razelor cosmice.

În cea de-a patra secţie, de chimie anorganică, s-au prezentat 110 comunicări, grupate în jurul următoarelor teme:

— polimeri anorganici;

— schimbări în proprietăţile elementelor în sistemul periodic;
— compuşi anorganici de natură semiconductoare;
— sinteze anorganice;
— aplicarea statistico-matematică la cercetarea sistemelor anorganice.

În cadrul celei de-a cincea secţii, de chimie analitică, s-au ţinut 120 de comunicări axate pe următoarele teme principale:
— metode de analiză fizice şi fizico-chimice;
— metode de separare şi de concentrare a elementelor;
— reactivi organici în chimia analitică.

Cea de-a cincea secţie a fost axată pe problemele tehnologiei chimice. Cele 62 de comunicări prezentate s-au axat pe următoarele teme:
— calculul reactoarelor;
— transferul de masă;
— automatizarea.

La acest congres, chimiştii din ţara noastră s-au înscris cu următoarele lucrări originale:

— I. G. Murgulescu şi M. Vass: *Adsorbţia gazelor pe filme metalice. Variaţia potenţialului de suprafaţă în sistemul* O_2—Cu, în cadrul secţiei chimia fizică a fenomenelor de suprafaţă şi sisteme disperse.

— I. G. Murgulescu, T. Oncescu, I. Păun, şi I. Mihalcea: *Descompunerea complecşilor* Me^{III} *oxalaţi prin radiaţie indusă*, în cadrul secţiei de radiochimie.

— I. Lukaci, C. Strusievici şi C. Liteanu: *Amestecuri de oxizi conţinînd vanadiu monovalent*, în cadrul secţiei de chimie anorganică.

— R. Ripan, Al. Duca, M. Puşcaşu şi D. Stănescu: *Sinteza heteropolitungstaţilor cu ajutorul ionilor metalelor de tranziţie*, în cadrul secţiei de chimie anorganică.

— E. Cruceanu, S. Ionescu-Bujor şi D. Niculescu: *Sinteza, purificarea şi proprietăţile telururii de taliu*, în cadrul secţiei de chimie anorganică.

— I. Spinulescu Cărnaru: *Schimbarea structurii cristaline şi a proprietăţilor electrice şi optice ale filmelor subţiri de telurură de zinc ca urmare a modificării compoziţiei ei de la cea stoechiometrică*, în cadrul secţiei de chimie anorganică.

— C. Liteanu şi S. Glocan: *Termocromatografia pe hîrtie*, în cadrul secţiei de chimie analitică.

— P. Spacu, F. Popea, şi C. Tohăneanu: *Determinarea spectrofotometrică a uraniului* (VI) *cu ajutorul halogenoderivaţilor acidului acetic*, în cadrul secţiei de chimie analitică.

— C. Drăgulescu, S. Policec, T. Simionescu: *Complecşi ai acidului antranil-*N-N′ *— diacetic cu unele metale trivalente*, în cadrul secţiei de chimie analitică.

— E. Ruckenstein: *Influenţa fenomenelor de suprafaţă asupra transferului de masă*, în cadrul secţiei de tehnologie chimică.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Calculul tensiunii de vapori pe baza unei singure determinări experimentale. În diferite procese, în special cele de distilare şi rectificare, una dintre caracteristicile principale o constituie tensiunea de vapori a substanţelor care iau parte la proces în funcţie de temperatură. Se propune o metodă de calcul al tensiunii de vapori, bazată pe o singură determinare experimentală; metoda asigură o precizie suficientă, fiind indicată în special pentru substanţe cu tensiuni de vapori scăzute.

Pesko, K. Chem. Průmysl. **15(40)**, nr. 6, iun. 1965, p. 368—370.

Echilibrul lichid-vapori în sistemele benzen—acetat de butil şi tetraclorură de carbon — acetat de butil. Determinarea datelor asupra echilibrului lichid-vapori în aceste sisteme binare a fost necesară pentru studiul sistemului ternar benzen—acetat de butil—tetraclorură de carbon. Studiul a fost efectuat pe o aparatură perfecţionată a lui Buşmakin, determinîndu-se pe baza conţinutului de componentă uşoară în fază lichidă x şi în cea de vapori j relaţia $\alpha = f(x)$, în care α reprezintă volatilitatea relativă.

Pe baza relaţiei:

$$\frac{j}{100 - j} = \alpha^n \frac{x}{100 - x}$$

s-a calculat numărul de talere teoretice n, necesare separării componentelor din aceste sisteme. Astfel, pentru sistemul acetat de butil—benzen sînt necesare 16 talere teoretice, iar pentru sistemul acetat de butil—tetraclorură de carbon, 14 talere.

Determinarea concentraţiei componentelor în amestec s-a efectuat pe baza valorii indicilor de refracţie, pentru care s-au trasat curbele respective.

Buşmakin, I. N., Baldanghiin, B. şi Molodenko, P. J. J. Prikl. Him., **38**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 417—1 419.

Aparat pentru evaporarea soluţiilor cristalizabile. S-a studiat procesul de evaporare a soluţiilor cristalizabile în evaporatoare tip « ţeavă », pe exemplul soluţiei de NaCl 24—25%. Se prezintă schema şi modul de funcţionare a instalaţiei experimentale. Cristalele separate se depun la partea inferioară a aparatului. Trecerea soluţiei peste stratul de cristale în suspensie favorizează creşterea acestora şi limpezirea soluţiei.

Experienţele efectuate la diferenţe mari de temperatură (flux termic de 16 000—36 000 kcal/m². h) au arătat că mărirea fluxului termic constituie una dintre cauzele depunerii de cruste pe suprafaţa de încălzire, care duce la scurtarea perioadei de funcţionare normală (fără spălare) a instalaţiei.

Popandopulo, I. G. Him. i Neft. Maşinostr., nr. 6, iun. 1965, p. 1—3.

Tratarea grafică şi numerică a transmisiei de căldură în evaporatoare tubulare. Pentru calcularea indicelui de transmisie de căldură în cazul apei fierbinţi care circulă prin conducte verticale, se foloseşte de multe ori formula $\alpha_{i,\,H_2O} = 7{,}24 q_i^{0{,}613}\, p_i^{0{,}48}$. În cazul altor lichide se mai introduce un factor de corecţie φ:

$$\alpha_i = \varphi \alpha_{i,\,H_2O}.$$

Dacă însă se înlocuieşte în relaţie q_i (încărcarea suprafeţei de încălzire) cu produsul dintre indicele de transmisie de căldură şi diferenţa de temperatură şi se ţine seamă şi de factorul de corecţie φ pentru alte lichide, atunci rezultă o relaţie pentru α care poate fi rezolvată şi pe cale de nomogramă.

Militzer, K. E. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 7, iun. 1965, p. 405—407.

Studiul instabilităţii termocuplurilor din metale nobile în vid. Se studiază instabilitatea termoelectrică a termocuplurilor din metale nobile şi a termoelementelor individuale (platină, rodiu, iridiu, aliaje platină-rodiu şi iridiu-rodiu) în vid, în intervalul 800—1 600°C. Instabilitatea f.e.m.

a termocuplurilor din metale nobile rezultă, în general, din modificări de compoziţie induse în zona de gradient termic a unuia sau a ambelor elemente. Contaminarea cu fier este importantă în vid şi peste 1 000°C (în vid) sau 1 200°C (în aer), fiind necesară protecţia cu materiale cu conţinut în fier foarte scăzut. În general, principala sursă de instabilitate este legată de contaminarea termoelementelor cu impurităţi din tubul ceramic de protecţie. Se dau date pentru identificarea şi controlul multora dintre sursele de erori la utilizarea peste 1 000°C.

Walker, B. E., Ewing, C. T. şi Miller, R. R. Rev. Sci. Instr., **36**, nr. 5, mai 1965, p. 601–606.

Criosorbţia. Criosorbţia este un proces care permite realizarea unui vid foarte înaintat, mai mic de 10^{-13} torr. Captura fizică şi reţinerea moleculelor de gaz pe un mediu de adsorbţie (site moleculare) răcit deosebesc această tehnică de metodele de criopompare tradiţionale, care sînt bazate numai pe condensare criogenică.
Sînt prezentate teoria şi practica operaţiei, consideraţiile pentru proiectarea pompelor, precum şi echipamentul respectiv.

Gareis, P. J. şi Hagenbach, G. F. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **57**, nr. 5. mai 1965, p. 27–32.

Reacţii consecutive de ordinul întîi: calculul analitic al randamentului într-un produs intermediar pentru un reactor tubular cu regim laminar. Se ilustrează şi se comentează un procedeu analitic-grafic general pentru calcularea directă a randamentului într-un produs intermediar a două reacţii consecutive de ordinul întîi, în fază omogenă, pentru un reactor tubular cu regim laminar.
S-a considerat că lichidul este newtonian; în acest caz, randamentul calculat este cel mai mic posibil pentru lichidele caracterizate de un indice reologic $n \leqslant 1$ şi pentru oricare regim fluodinamic.
Relaţia folosită permite şi evaluarea erorii maxime care poate fi comisă la calcularea reactorului cînd se adoptă ipoteza fluxului de piston.

Gianetto, A. şi Berbotto, G. Ing. Chim. Ital., **1**, nr. 7, iul. 1965, p. 111–112.

Separarea unor lichide organice prin trecere selectivă prin membrane de polimeri. Membranele de polimeri pot folosi la separări de amestecuri, care altfel se efectuează cu greutate. În acest proces, denumit « prevaporizare », are loc o evaporare prin filtrare prin membrană.
A fost cercetată capacitatea unor membrane comerciale de a separa diferite lichide miscibile, chiar amestecuri azeotropice. S-a constatat că polietilena separă selectiv benzenul din amestecuri cu alcool metilic sau alcool etilic şi celofanul, apa din amestec cu alcool izopropilic. Nu s-au realizat, însă, separarea amestecului tetraclorură de carbon — acetat de etil prin polietilenă sau polipropilenă şi nici separarea amestecului apă—alcool metilic prin celofan.
Se trag concluzii în privinţa influenţei gonflării membranei de către unul sau ambii componenţi ai amestecului. Se pare că şi diferenţele dintre dimensiunile moleculare ale componenţilor prezintă importanţă.

Carter, J. W. şi Jagannadhaswamy, B. Brit. Chem. Eng., **9**, nr. 8, aug. 1965, p. 523–526.

Îndepărtarea oxidului de azot în concentraţii mici prin adsorbţie. Eliminarea oxidului de azot prezent în concentraţii mici (de ordinul p.p.m) în curenţii de gaze constituie o problemă importantă pentru numeroase industrii. S-a analizat posibilitatea îndepărtării lui printr-o operaţie de adsorbţie, încercîndu-se în acest scop materiale adsorbante cu bune caracteristici pentru o aplicare în practică, în special site moleculare şi cărbune activ. De asemenea a fost realizată şi pusă la punct o aparatură experimentală pentru studiul adsorbţiei dinamice. Rezultatele obţinute au arătat că cea mai bună capacitate de adsorbţie pentru oxidul de azot în concentraţii de ordinul p.p.m. o prezintă cărbunele activ.

Szepesy, L. şi Giona, A. R. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 6, iun. 1965, p. 588–592.

Metode de determinare a rezistenţei specifice a turtei la filtrarea suspensiilor

Malinovskaia, T. A. şi Naidorf, L. S. Him. i Neft. Maşinostr., nr. 6, iun. 1965, p. 26–28.

CHIMIE FIZICĂ

Studiul legăturii de hidrogen în domeniul temperaturilor critice ale substanţelor. Se descrie o celulă de presiune cu fereastră de cuarţ pentru ridicarea de spectre de absorbţie în infraroşu în domeniul presiunilor de pînă la 50 at şi al temperaturilor de 250–280°C. Cu această celulă s-au măsurat absorbţiile în infraroşu pentru apă şi alcooli (metilic, butilic) în condiţii critice şi supracritice. Cercetările efectuate duc la concluzia că complecşii asociaţi ai moleculelor de alcooli există atît în domeniul temperaturilor critice cît şi în domeniul supracritic. Echilibrul termodinamic între moleculele asociate şi cele izolate la trecerea prin punctul critic se deplasează continuu în sensul descompunerii complecşilor. Frecvenţa oscilaţiilor de valenţă ale grupei OH depinde de starea de agregare a alcoolilor şi suferă o deplasare remarcabilă în domeniul temperaturilor critice.

Dubkin, V. A., Malîşev, V. I. şi Rautuan, S. G. Optika Spektroskop., **18**, nr. 6, iun. 1965, p. 984–989.

Cercetări fizice în domeniul eterilor arilici nesaturaţi şi al derivaţilor lor. II. Studiul capacităţii atomului de oxigen de a transmite efecte electronice. S-au obţinut spectrele de dispersie combinată şi de absorbţie în ultraviolet a 17 eteri vinilici (etil-, butilvinileter, divinileter), arilici (fenetol, difeniloxid) şi vinilarilici (vinilfenileter şi derivaţi substituiţi cu grupe metil, metoxi, fenoxi, viniloxi, fenil etc.). Analiza rezultatelor obţinute arată că proprietăţile dublei legături depind nu numai de natura celui de-al doilea substituent al oxigenului eteric, ci şi de natura substituţiei ciclului benzenic în eterii vinilarilici. Variaţia intensităţii integrale a liniei de dispersie combinată a dublei legături în eterii vinilici ai fenolilor substituiţi permite să se presupună o slăbire a conjugării între nucleul benzenic şi grupa vinilică. Rezultatele după spectrele de absorbţie în ultraviolet necesită o analiză teoretică suplimentară. Formarea de legături de hidrogen cu oxigenul eteric reduce intensitatea integrală a liniei de dispersie combinată a dublei legături.

Frolov, I. L., Kalabina, A. V. şi Fi'ippova, A. H. J. Strukt. Him., **6**, nr. 3, iun. 1965, p. 397–401.

Prevederea izotermei de adsorbţie cu ajutorul principiului stărilor corespondente. Principiul stărilor corespondente este aplicat la prevederea izotermelor de adsorbţie a gazelor cu molecule mici, aproape sferice. Datele de adsorbţie pentru argon pe negru de fum grafitizat servesc la construirea izotermelor de adsorbţie pentru azot, neopentan şi tetraclorură de carbon pe acelaşi adsorbant. Izotermele obţinute concordă perfect cu rezultatele experimentale. Parametrii necesari pentru prevederea izotermelor sînt constantele lui Henry şi proprietăţile critice ale gazului.
Benzenul nu se supune legii stărilor corespondente pentru stratul adsorbit, întrucît benzenul lichid prezintă o abatere însemnată de la comportarea moleculelor simple, efectiv sferice.

Myers, A, L. şi Prausnitz, J. M. Chem. Eng Sci., **20**, nr. 6, iun. 1965, p. 549–556.

Studii efectuate pe un aparat simplificat pentru determinarea suprafeţei. Teoria B.E.T. (Brunauer, Emmett şi Teller) a absorbţiei reprezintă o generalizare a relaţiei lui Langmuir pentru absorbţie. În vederea realizării unei economii de timp şi de aparatură la cercetări asupra catalizatorilor, s-au propus diferite simplificări şi modificări ale metodei standard B.E.T.
În lucrare a fost folosită aparatura simplificată după Haul şi Dümbgen pentru determinarea suprafeţei specifice prin absorbţie de gaze pe cinci catalizatori diferiţi. Drept gaz de măsurat a fost folosit argonul, iar drept baie de răcire, oxigenul lichid. Rezultatele obţinute sînt reproductibile; ele sînt cu circa 10% mai mici decît valorile-standard B.E.T. Erorile de măsurare sînt mai mici de $\pm 3\%$.
Cu această aparatură pot fi efectuate în serie determinări de suprafeţe specifice la catalizatori.

Grundke, E. şi Frenzel, G. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 7, iul. 1965, p. 408–414.

Echilibrul lichid—lichid în sistemul ternar acrilonitril — metanol — apă. Se dau date în legătură cu solubilitatea reciprocă şi diagrama sistemului ternar acrilonitril — metanol — apă la 20°C. Amestecurile binare

acrilonitril — metanol apar la fabricarea unor vitamine, în particular a pantotenatului de calciu, şi regenerarea lor este dificilă. Pe baza datelor prezentate s-a elaborat un procedeu pentru regenerare prin extracţia metanolului cu apă. S-a stabilit că pentru îndepărtarea cantitativă a metanolului (pînă la 0,4% în rafinat) din amestecul iniţial cu 85% vol. acrilonitril şi 15% vol. metanol, este necesară o coloană de extracţie cu şase trepte de echilibru de extracţie. Apa se introduce în coloană în raport 1:3 vol. faţă de amestecul iniţial.

Navikova, K. E. şi Kondratieva, N. M. J. Fiz. Him., 35, nr. 6, iun. 1965, p. 1 432–1 434.

Consideraţii teoretice asupra topirii zonale a substanţelor organice. Stabilirea condiţiilor ideale de echilibru. Pentru a se stabili condiţiile teoretice necesare pentru atingerea echilibrului termodinamic ideal în topirea zonală a substanţelor organice, transportul de impurităţi în zona topită este analizat prin studiul potenţialului chimic pentru cazul difuziei pure, studiul amestecării complete în zona topită şi studiul concentraţiei în impurităţi în funcţie de viteza zonei. Echilibrul termodinamic ideal, în raport cu diferenţa de temperatură între lichidul şi solidul interfeţei de îngheţare, înseamnă un gradient de temperatură între 0,100 şi 0,010°C/mm. Dacă limita de temperatură nu este netă, impurităţile vor fi ocluze prin înaintarea frontului de îngheţare. Viteza de creştere trebuie să fie suficient de lentă, şi deplasarea zonei, de asemenea, lentă, pentru ca impurităţile să poată fi transportate în masa zonei topite prin difuziune sau amestecare prin agitare. Viteza optimă a zonei topite este de ordinul a $5 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ cm/h. Pentru fiecare substanţă, viteza exactă care evită ocluderea trebuie determinată experimental.

Janncke, P. J. şi Friedenberg, R. Talanta, 12, nr. 6, iun. 1965, p. 617–624.

Calculul şi interpretarea spectrelor de vibraţie neplană ale *m*-, *p*- şi *o*-crezolilor şi ale derivaţilor lor deuterosubstituiţi

Davidova, N. I., Jigunova, I. A., Ignatieva, L. A. şi Kovner, M. A. Optika Spektroskop., 18, nr. 6, iun. 1965, p. 1 077–1 079.

Indicii teoretici ai reactivităţii

Sadley, A. J. Wiadomosci Chemiczne, 19, nr. 6, iun. 1965, p. 427–449.

Spectrele în infraroşu ale unor piridine monosubstituite

Varsányi, Gy., Faragó, T. şi Holly, S. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 43, nr. 3, 1965, p. 205–220.

Îmbătrînirea gelurilor de alumină şi silice

Schlaffer, W. G., Adams, C. R. şi Wilson, J. N. J. Phys. Chem., 69, nr. 5, mai 1965, p. 1 530–1 537.

Spectrul în infraroşu al polipropilenei sindiotactice

Grant, I. J. şi Ward, I. M. Polymer, 6, nr. 5, mai 1965, p. 223–230.

Unele aspecte practice ale coloizilor

Smith, E. A. Manuf. Chem., 36, nr. 5, mai 1965, p. 54–56.

Termodinamica solubilităţii bioxidului de carbon solid în dizolvanţi lichizi, la temperaturi scăzute

Myers, A. L. şi Prausnitz, J. M. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 4, nr. 2, mai 1965, p. 209–212.

CATALIZĂ

Cataliza acidă şi autocataliza în reacţia dintre etilenoxid şi amine. Studiind reacţia dintre etilenoxid şi anilină sau ciclohexilamină în mediul acestora din urmă, s-a putut stabili caracterul autocatalitic al proceselor. Autocataliza se datoreşte aminoalcoolului care, pe măsura formării lui, influenţează favorabil viteza reacţiei. Experienţe efectuate cu adăugarea în amestecul iniţial a aminoalcoolului au confirmat acest lucru, permiţînd totodată determinarea constantei lui catalitice.

O acţiune catalitică asupra proceselor studiate o au, de asemenea, apa şi alcoolii, aceasta depinzînd de caracterul lor acid. În ceea ce priveşte influenţa catalitică a unui mare număr de acizi asupra reacţiei, aceasta depinde atît de constantele de disociere ale acestora cît şi de unele particularităţi structurale. Mecanismul influenţelor catalitice se bazează, după toate probabilităţile, pe activarea directă a moleculei de oxid de etilenă de către protonul catalizatorului.

Lebedev, N. N. şi Smirnova, M. M. Kin. i kataliz, 6, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 457–465.

Contribuţii la cataliza reacţiilor de esterificare cu schimbători de ioni. A fost cercetată acţiunea unor schimbători de ioni, în special Wofatit SiAS 20, drept catalizatori la esterificarea unor sisteme de acizi mono- şi dicarboxilici şi diferiţi alcooli: butanol cu acid acetic, etilenglicol cu acid adipic, glicerină cu anhidridă ftalică şi acizi graşi din uleiul de tal. Activitatea catalizatorului a fost evaluată prin compararea vitezelor reacţiilor necatalizate şi a reacţiilor catalizate cu schimbători de ioni, respectiv cu acid *p*-toluensulfonic (în acest caz a fost adăugată cantitatea de acid *p*-toluensulfonic echivalentă grupelor sulfonice conţinute de catalizatori). S-a constatat că la esterificarea componentelor mono- şi bifuncţionale există posibilitatea accelerării reacţiei prin schimbători de ioni.

Schrötter, E. Plaste Kautschuk, 12, nr. 6, iun. 1965, p. 367–369.

Compoziţia staţionară a catalizatorului de pentaoxid de vanadiu în condiţiile de lucru. În cazul proceselor de oxidare catalitică în prezenţă de pentaoxid de vanadiu, compoziţia staţionară a catalizatorului depinde de natura substanţei care se oxidează. Astfel, o serie de substanţe, ca: hidrogenul, bioxidul de sulf, anhidrida ftalică sau anhidrida maleică, nu reduc pentaoxidul de vanadiu, în condiţiile optime de cataliză, în cazul unui exces de oxigen în sistem, iar altele, ca: benzenul, naftalina, *o*-xilenul sau fenantrenul, reduc V_2O_5 în astfel de condiţii.

Cercetîndu-se cauza care produce această diferenţiere între diferite substanţe supuse procesului de oxidare catalitică, s-a ajuns la concluzia că aceasta rezidă în potenţialul de ionizare a substanţelor, deoarece capacitatea de reducere a pentaoxidului de vanadiu în condiţiile procesului de oxidare o au numai substanţele cu un potenţial de ionizare sub o anumită limită.

Acest lucru permite, pe de o parte, să se prevadă compoziţia staţionară a catalizatorului de V_2O_5, iar pe de altă parte să se aprecieze cu o oarecare aproximaţie potenţialele de ionizare ale substanţelor supuse oxidării pe catalizator.

Volfson, V. I. Kin. i Kataliz, 6, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 553–556.

Studiul influenţei tiofenului asupra proprietăţilor catalizatorilor de Pd-, Rh-, Ru- şi Pt-Al_2O_3 în condiţiile reacţiei de dehidrogenare a ciclohexanului. Se redau rezultatele studiului influenţei tiofenului asupra proprietăţilor catalitice ale sistemelor Pd-, Rh-, Ru- şi Pt-Al_2O_3 în reacţia de dehidrogenare a ciclohexanului sub presiune de hidrogen, în sistem continuu. Tiofenul folosit a fost marcat cu izotopul ^{35}S, astfel încît s-a putut determina cu precizie conţinutul de sulf în catalizator după otrăvire şi stabili repartiţia sulfului în stratul de catalizator la diferite concentraţii de tiofen şi ciclohexan. Se arată că, în prezenţă de tiofen, spre deosebire de combinaţia Pt-Al_2O_3, activitatea de dehidrogenare a catalizatorilor Pd- şi Rh-Al_2O_3 scade continuu şi proporţional cu concentraţia agentului de otrăvire. Capacitatea de izomerizare a acestor catalizatori creşte puţin la începutul experienţelor, pentru a scădea ulterior paralel cu cea de dehidrogenare. În ceea ce priveşte activitatea catalitică normală a catalizatorilor s-a stabilit că cel de oxid de aluminiu-ruteniu nu este deloc activ, în timp ce catalizatorii Pd-Al_2O_3 şi Rh-Al_2O_3 au o activitate de dehidrogenare mai scăzută, dar una de izomerizare mai accentuată decît cel de Pt-Al_2O_3.

Minacev, H. M., Kondratiev, A. A. şi Sliunaev, P. I. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 6, iun. 1965, p. 999–1 003.

Cercetări asupra otrăvirii catalizatorilor metalici. III. Modificarea catalizatorilor nichel şi nichel-fier de către substanţele sulfuroase organice. Potenţialul electrochimic al hidrogenului pe catalizatorii de nichel şi nichel-fier la hidrogenarea cinamatului de etil se modifică neînsemnat prin adăugare de tiofen, etil- sau benzilmercaptan, chiar în cazul unei otrăviri apreciabile. Cantităţi foarte mici de tiofen (nu şi de mercaptani) determină o creştere a acţiunii catalitice (care se micşorează însă cu mărirea conţinutului de fier în catalizator). Acţiunea promotoare a tiofenului şi efectul diferit al tiofenului

și mercaptanilor se explică prin interpătrunderea acțiunii electronice și a blocării. Se presupune că în catalizatorii metalici policristalini are loc o repartiție discret neomogenă a activității catalitice.

Kinza, H., Fiebig, W., Reichelt, J. și Starke, P. Z. Anorg. Allgem. Chem., **337**, nr. 3–4, mai 1965, p. 128–141.

Cercetări catalitice. XLIII. Cercetări asupra oxidării catalitice a aldehidei acetice. Aldehida acetică poate fi oxidată în fază lichidă sau gazoasă cu aer sau oxigen. Catalizatorii accelerează reacția. Ca produse intermediare labile rezultă compuși peroxidici.

S-a constatat că perioada de inducție crește cu creșterea concentrației catalizatorului. La 0,2% Mn^{2+} ea este mai mare decît la amestecuri de reacție 0,1 și 0,3%.

Cercetîndu-se schimbarea vitezei de reacție funcție de concentrația catalizatorului, s-a constatat că ea la început scade, atingînd un minim pentru 0,2% Mn^{2+}, pentru ca apoi să crească din nou.

La concentrație constantă de catalizator, perioada de inducție scade repede cu creșterea concentrației de aldehidă, devenind practic nulă pentru 2,5 mol aldehidă acetică/mol acid acetic. La concentrație constantă de catalizator, crește și viteza de reacție funcție de concentrația de aldehidă, atingînd o valoare maximă pentru 0,67 mol aldehidă acetică/mol acid acetic, după care scade, iar pentru o concentrație mai mică de 0,11 mol aldehidă acetică/mol acid acetic reacția nu începe nici după 24 de ore.

În ceea ce privește schimbarea concentrației în peroxid funcție de cantitatea de oxigen acceptată, ea crește de la 0,05 la 0,1% la început, pînă la un maxim pentru 15% O_2 și scade apoi repede. Perioada de inducție și viteza de reacție nu sînt modificate cînd se adaugă de la început acid peracetic. Acceptarea oxigenului începe cînd 0,05–0,1% din ioni Mn^{2+} sînt oxidați la Mn^{3+}. De aceea, cînd se folosește un catalizator în care există această proporție de ioni de mangan, perioada de inducție devine practic nulă; viteza de reacție nu se modifică însă.

Csűrös, Z., Morgos, J. și Loconczi, B. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **43**, nr. 3, 1965, p. 397–413.

CINETICĂ

Cinetica procesului de ciclizare a poliizoprenului natural și sintetic sub acțiunea pentaoxidului de fosfor. Studiul vitezei de ciclizare a poliizoprenului natural și sintetic a fost efectuat în mediu de fenol și într-un amestec binar decalină–fenol, la diferite temperaturi și concentrații de catalizator. În cazul ciclizării cauciucului natural în mediu de fenol, la 180°C, variația concentrației P_2O_5 între 0,0287 și 0,0432 moli/mol izopren nu influențează practic viteza scăderii viscozității caracteristice, a gradului de nesaturare, precum și valoarea lor finală după un timp relativ mare. În mediu de decalină–fenol viteza de ciclizare este practic aceeași.

În ceea ce privește cauciucul sintetic se observă, în condiții identice (concentrație, temperatură), o scădere bruscă a viscozității caracteristice la începutul procesului, pentru ca ulterior aceasta să păstreze aproape aceeași valoare. La o concentrație mică a catalizatorului (0,0287 moli P_2O_5/mol izopren după 4–5 ore, gelul persistă în produsul ciclizat, pe cînd la o concentrație de 0,0432 moli P_2O_5/mol izopren, produsele de ciclizare sînt perfect solubile în dizolvant după acest interval de timp.

Tutorski, I. A., Markov, V. V., Fedina, O. I., Vițnudel, M. B. și Dogadkin, B. A. Visokomolekul. Soedin., **7**, nr. 6, iun. 1965, p. 953–957.

Cinetica reacțiilor oxidului de fier (III) și a aluminei cu carbonatul de sodiu și de potasiu. În industria modernă a aluminiului se folosesc procedee bazice pentru extragerea aluminei din minereuri. În cursul fabricării, bauxita se sinterizează cu sodă și calcar la temperaturi ridicate, pentru a se obține compuși ai aluminiului solubili în apă, în special metaaluminați alcalini.

Se studiază cinetica de formare a metaaluminaților alcalini în intervalul de temperaturi de 900–1 400°K și procesul analog de formare a metaferaților alcalini de tipul $MeFeO_2$ la 900–1 200°K. S-au calculat ordinul reacției, energia de activare, constantele vitezei de reacție și factorul de frecvență.

Frei, V. și Časlavská, V. Chemiker, Zg., **89**, nr. 12, iun. 1965, p. 399–402.

Cinetica acilării nitroanilinei în soluție de fluorură de bor în acid acetic glacial. Se studiază cinetica acilării 5-clor-2-nitroanilinei, 2,4-diclor-6-nitroanilinei, 6-brom-2-,4-dinitroanilinei, 2,4-dinitroanilinei și *o*-nitroanilinei în soluție de fluorură de bor în acid acetic. Aceste substanțe sînt indicatori pentru măsurarea aciditații soluțiilor de acizi tari. Cinetica a fost urmărită spectrofotometric la 25°C. Acilarea în soluție 19,7% (în greut.) BF_3, cu $H_0 = -4{,}04$, dă următoarele constante de viteză (K_{obs} la 25°C, min^{-1}): 5-clor-2-nitroanilină, 2,81; 2,4-diclor-6-nitroanilină, 0,116; 2,4-dinitroanilină, $8{,}85 \cdot 10^{-2}$; 6-brom-2, 4-dinitroanilină, $2{,}16 \cdot 10^{-2}$. În raport cu nitroanilinele, procesul este monomolecular, K_{obs} crește cu mărirea concentrației de BF_3, precum și la adăugarea de anhidridă acetică. S-a confirmat că forma reactivă la acilare este forma neionizată a nitroanilinelor.

Belskii, V. E., Ivankova, N. L. și Vinnik, M. I. J. fiz. Him., **39**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 426–1 431.

CHIMIE ANORGANICĂ

Echilibrul de disociere a acidului sulfuric. S-a studiat echilibrul de disociere a acidului sulfuric în intervalul de la temperatura obișnuită pînă la 80°C. S-a folosit metoda statică, determinările făcîndu-se cu ajutorul unui manometru de zero cu membrană, confecționat din cuarț. Se dau rezultatele de terminărilor pentru acizi de următoarele concentrații: 94,28, 95,32 și 65,48% H_2SO_4. Eroarea determinărilor este cea a manometrului — de 3–5 mm col. Hg.

Suvorob, A. V., Dobrotin, R. B. și Gadjiev, S. M. J. Neorgan. Him., **10**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 307–1 311.

Disiliciura de molibden — un material refractar pentru solicitări chimice și termice ridicate. Materialele din disiliciură de molibden, $MoSi_2$, care se pot obține pe calea metalurgiei pulberilor sînt rezistente la acțiunea acizilor, a bazelor diluate, a soluțiilor de săruri și a sărurilor topite. Ele prezintă o rezistență ridicată la acțiunea atmosferei oxidante și reducătoare pînă la temperaturi de 1 350–1 700°C. $MoSi_2$ este utilizată pentru confecționarea de termorezistențe și se fac încercări pentru utilizarea acestui material în industria chimică, electrotehnică, ceramică etc.

Rubisch, O. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 6, iun. 1965, p. 467–472.

Spectrul în infraroșu al ozonidei de amoniu și structura ionului O_3^-. Structura ionului O_3^- a fost studiată prin spectroscopie în infraroșu pe ozonida de amoniu, care se formează ca intermediar la oxidarea menajată a amoniacului solid cu ozon, la temperatură scăzută: $4NH_3 + 3O_3 \rightarrow 2N_4O_3 + NH_4NO_3$. Compusul începe să se formeze la circa –130°C, atinge concentrația maximă la –115°C și se descompune complet la –90°C.

S-a constatat că apariția coloratiei galbene a filmului de amoniac coincide cu apariția a două benzi de absorbție, la 800 și 1 140 cm^{-1}, a căror intensitate crește cu gradul de colorare (roșu-portocaliu) a produselor de reacție. De asemenea au fost observate două benzi de absorbție, mai slabe, la 1 260 și 2 053 cm^{-1}.

Frecvențele corespunzătoare ionului O_3^- sînt mai ridicate decît cele corespunzătoare moleculei O_3, ceea ce indică existența unor legături mai puternice în ion. Pe baza rezultatelor obținute s-a evaluat că lungimea legăturilor O–O în ion este 1,22 Å, ceea ce este în bună concordanță cu valoarea 1,19 Å obținută pentru KO_3 prin metoda difracției razelor X. Unghiul din vîrf este de 100°.

Spectrele obținute confirmă de asemenea datele cristalografice și concluziile teoriei, după care ionul O_3^- nu are tendință să dimerizeze, contrar ionului izoelectronic NO_2^- și moleculei NO_2.

Herman, K. și Giguère, P. A. Can. J. Chem., **43**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 746–1 753.

Carboxilații de paladiu, platină, rodiu și aducții lor

Stephenson, T. A., Morehouse, S. M., Powell, A. R. Heffer, J. P., și Wilkinson, G. J. Chem. Soc., nr. 6, iun. 1965, p. 3 632–3 640.

Obținerea fluorurilor metalice în strat fluidizat

Roesky, H. W., Glemser, O. și Hellberg, K. H. Chem. Ber., **98**, nr. 6, iun. 1965, p. 2 046–2 048.

Percloratul de zinc

Ciudinova, L. I. J. Neorgan. Him., **10**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 300–1 306.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Creșterea monocristalelor de siliciu lipsite de dislocații la viteze de tragere ridicate. S-a cercetat posibilitatea obținerii unor monocristale de siliciu lipsite de dislocații, folosind viteze de tragere mai ridicate decît cele obișnuite, într-o instalație de tip Ceohralski, cu încălzirea prin inducție. Au fost obținute monocristale lipsite de dislocații, cu un diametru de pînă la 4 mm, la viteze de tragere de 19 mm/min, și cu un diametru de pînă la 29 mm, la viteze de 5 mm/min. S-a stabilit că o dată cu creșterea vitezei de tragere crește și viteza de ieșire a dislocațiilor din cristal.

Șaşkov, I. M. și Suşlebina, N. I. Neorgan. Materiali, **1**, nr. 5, mai 1965, p. 643–647.

Obținerea fosfurii de indiu prin precipitare din soluții și unele proprietăți ale acesteia. Pentru prima dată s-au pus la punct procedee umede pentru prepararea fosfurii de indiu, și anume: *a*) prin reacția dintre hidrogen fosforat și o soluție alcoolică de clorură de indiu; *b*) pe cale topochimică în mediu eterogen, prin reacția dintre hidrogen fosforat și hidroxid de indiu. A doua metodă este mai indicată, cu toate că decurge cu formarea unui produs intermediar, momentan neidentificat. Fosfura de indiu precipitată, după calcinare este identică, prin compoziție și structură, cu cea obținută pe cale pirometalurgică.

Ugai, I. A., Zavalski, I. P., Ugai, V. A. și Bolhovitina, N. B. Neorgan, Materiali, **1**, nr. 5, mai 1965, p. 663–667.

Purificarea 3,3-di-(clormetil)-oxociclobutanului prin metoda topirii zonale. S-a studiat posibilitatea purificării 3,3-di-(clormetil)-oxociclobutanului prin topire zonală și determinarea gradului său de puritate. Topirea zonală s-a efectuat cu și fără înhibitor (fenil-ß-naftalină), într-o instalație etanșă. S-a stabilit că pentru realizarea unui grad avansat de purificare este necesar un număr de zece treceri.

Puritatea probelor a fost determinată prin metoda crioscopică, cu ajutorul curbelor de cristalizare, înregistrate automat cu o precizie de $\pm$ 0,03 ... $\pm$ 0,05°C.

În cazul cînd se urmărește un randament mărit de substanță cu o puritate acceptabilă, se recomandă topirea zonală fără inhibitor.

Anikin, A. G., Dugaceva, G. M. și Mamaev, B. N. Vestn. Mosk. Univ., **20**, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 28–30.

Purificarea ultraînaintată a acidului fluorhidric

Kwestroo, W. și Visser, J. Analyst, **90**, nr. 1 070, mai 1965, p. 297–298.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Tehnologia și importanța compușilor de fosfor în industrie. Se analizează importanța compușilor de fosfor pentru industria chimică, domeniile cele mai importante de utilizare, repartiția pe diverse sectoare, dinamica de producție și de folosire etc.

Fiind cel de-al 11-lea element în ceea ce privește răspîndirea în scoarța pămîntului, fosforul se întîlnește mai ales sub formă de fluoroapatită, care constituie sursa principală pentru obținerea elementului. După o descriere succintă a metodei de obținere a fosforului din acest mineral, se analizează importanța compușilor de fosfor pentru preparatele biologice, industria de îngrășăminte, de materiale plastice, de insecticide, de detergenți etc. Activitatea biologică și toxicitatea redusă a unei serii de fosfați determină folosirea lor ca îngrășăminte și ca preparate cosmetice, pe cînd toxicitatea altora (esteri) se aplică în domeniul insecticidelor. Proprietățile acide ale acidului fosforic servesc pentru o serie de agenți de dedurizare a apei și catalizatori pentru industria chimică, pe cînd afinitatea fosforului trivalent pentru oxigen este utilizată în industria de chibrituri, stabilizatori pentru o serie de polimeri și pentru substanțe ignifuge. Afinitatea sa pentru metale (P=O) servește la extracția unor ioni de metale în industria detergenților și la aditivi pentru uleiuri. La acestea se adaugă și proprietățile mecanice ale unor esteri pe bază de fosfor, care constituie lubrifianți, plastifianți și fluide hidraulice excelente.

Childs, A. F. Chem. Ind. (London), nr. 24, iun. 1965, p. 1 006–1 012.

Procedeul Nissan pentru obținerea acidului fosforic. Se descrie procedeul Nissan pentru obținerea acidului fosforic, care reprezintă o dezvoltare a procedeului convențional și produce randamente mai ridicate în P_2O_5. Diferența esențială dintre cele două procedee constă în formarea sulfatului de calciu precipitat. La început rezultă un hemihidrat de sulfat de calciu, care este apoi recristalizat sub formă de gips practic lipsit de P_2O_5. Datorită proprietăților fizice și chimice superioare, gipsul obținut prin procedeul Nissan este mai adecvat a fi utilizat în construcție decît gipsul rezultat ca subprodus la alte procedee de obținere a acidului fosforic.

Pratt, C. J. Brit. Chem. Eng., **9**, nr. 8, aug. 1965, p. 535–540.

ELECTROCHIMIE

Cinetica degajării electrochimice a hidrogenului din săruri topite. S-au trasat curbele de polarizare obținute în urma reducerii catodice a hidrogenului din soluțiile de acid clorhidric gazos în cloruri alcaline topite (NaCl, KCl și RbCl). S-a stabilit că în aceste condiții valoarea polarizării este influențată atît de încetinirea procesului electrochimic, cît și de încetinirea difuziunii protonilor în topitură. S-au calculat parametrii fundamentali ai procesului de degajare a hidrogenului din săruri topite (coeficientul de transport, curentul de schimb, grosimea efectivă a stratului de difuziune).

Ukșe, E. A. și Deveatkin, V. N. Elektrohimiia, **1**, nr. 6, iun. 1965, p. 627–633.

Relativ la influența unor substanțe organice asupra dizolvării anodice a metalelor în soluții neutre. I. Dizolvarea anodică a zincului. Dată fiind importanța practică a adaosurilor organice în băile de electroliză (problemă legată de acțiunea inhibitorilor de coroziune, de galvanostegie ș.a.) s-a studiat influența adaosurilor de tiouree, β-naftol, piridină și tiodiglicol asupra dizolvării anodice a zincului în soluții de săruri neutre (Na_2SO_4 + NaCl). Se dau curbele polarizării anodice a zincului în cazul diferitelor adaosuri.

Biallozor, S. G. Elektrohimiia, **1**, nr. 6, iun. 1965, p. 754–758.

Cinetica reducerii staniului pe catod solid din electrolit oxalat-clorhidric. S-a elaborat o nouă metodă de determinare electrolitică a staniului în băile clorhidrice, care permite controlul sigur și rapid al procesului tehnologic de cositorire. Cercetările polarografice au arătat că, în condițiile studiate, staniul se descarcă pe catod din complexul monooxalatic

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Sn\ (K_H = 1{,}4\cdot 10^{-4})$$ conform schemei:

$$[SnC_2O_4]^0 + 2e^- = Sn^0 + C_2O_4^{\cdot\cdot}$$

Studiul curbelor de polarizare a reducerii staniului, obținute cu ajutorul ecuației lui Tafel: $\eta = a + b \lg i$, a arătat că această reacție de electrod nu se supune regulilor cineticii electrochimice. Pe baza rezultatelor obținute s-a conchis că, în bilanțul general de polarizare a catodului la reducerea staniului din soluția de oxalat, mecanismul de absorbție are un rol secundar.

Kogan, F. I., Kovalenko, P. N. și Ivanova, Z. I. J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 3, mai-iun. 1965, p. 353–354.

Cercetări electrochimice pe electrozi de cărbune. S-a efectuat o serie de măsurători de supratensiune la hidrogen, clor și oxigen pe electrozi de grafit. Cercetările au arătat că, în cazul hidrogenului, supratensiunea este de străbatere, în cazul clorului, de difuziune, iar în cazul oxigenului în soluție apoasă, de concentrație. De asemenea s-a observat că densitatea curentului de schimb este foarte mică la degajarea de hidrogen și foarte mare la degajarea de clor și oxigen.

Cînd are loc separare de oxigen din săruri topite, supratensiunea este de reacţie şi de difuziune. Cînd densitatea curentului de schimb este foarte mare, supratensiunea de oxigen este o supratensiune de concentraţie.

Drossbach, P., Hoff, H., Scmittinger, P. şi Schulz, J. Chem. Ing. Technik, **37**, nr. 6, iun. 1965, p. 639–643.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Uscarea prafurilor de plumb în strat fluidizat. A fost construit un cuptor industrial pentru uscarea înainte de granulare a pulberilor plumboase provenite din captarea prafurilor volatile de la topire şi de la aglomerare în filtre umede. Cuptorul are înălţimea de 4 500 mm, diametrul la partea inferioară de 1 800 mm şi la cea superioară de 2 460 mm. Procedeul de uscare a prafurilor umede în cuptor de fluidizare este mai simplu şi mai economic decît în cuptor rotativ, poate fi complet automatizat şi asigură cea mai avantajoasă valorificare a metalelor neferoase şi rare din prafuri volatile.

Malkin, I. Z. şi Suhov, V. P. Ţvetn. Metalli, **38**, nr. 6, iun. 1965, p. 28–33.

Extragerea electrolitică a galiului din soluţiile recirculate de aluminaţi. S-a studiat extragerea directă a galiului prin electroliză din soluţiile de aluminaţi de diferite compoziţii, cu un conţinut de 0,15–0,16 g Ga/l. Soluţia fierbinte de aluminaţi, după ce trece prin celule de electroliză, reintră neschimbată în circuitul de producţie. Cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind catozi din oţel, pe care s-a depus un strat de galiu metalic, la densităţi de curent de 250–500 A/m² şi la temperatura de lucru a soluţiilor de 67–80°C. Randamentul de extragere a galiului poate trece de 80%.

Şamov, V. N. şi Jurin, A. I. Izv. Vîşşih, Ucebnîh. Zavedenii, Ţvetn. Met., **8**, nr. 2, 1965, p. 72–78.

Utilizarea plasmei în metalurgia extractivă. Se dau schemele principalelor tipuri de generatoare de plasmă care pot fi folosite în metalurgie şi se propune o clasificare a reacţiilor metalurgice efectuate în plasmă. Printre acestea sînt: reducerea halogenurilor unor metale greu fuzibile; descompunerea unor compuşi cu stabilitate termică ridicată; reducerea unor oxizi ş.a. Pe baza unui mare număr de exemple se arată perspectivele mari ale utilizării plasmei în metalurgie.

Warren, I. H. şi Shimizu, H. Can. Mining Met Bull., **58**, nr. 637, mai 1965, p. 551–560.

Relativ la tratarea nefelinelor cu bioxid de sulf

Musienko, V. T. şi Kamenskaia, L. A. Izv. Vîşşih. Ucebnîh. Zavedenii. Ţvetn. Met., **8**, nr. 2, 1965, p. 58–64.

RADIOCHIMIE

Elemente combustibile cu dispersie. Prepararea şi caracteristicile BeO dispersat în combustibil nuclear. Se definesc elementele combustibile cu dispersie drept elemente în care faza fisionabilă este dispersată într-o matriţă nefisionabilă. Pentru combustibili care lucrează la temperaturi ridicate, cea mai indicată este dispersarea materialului fisionabil într-o masă ceramică. S-a cercetat prepararea unor pelete de $BeO-UO_2$, urmată de sinterizare în atmosferă de hidrogen. Materialul obţinut este indicat drept combustibil pentru unele tipuri de reactoare.

Amato, I., Colombo, R. L. şi Protti, A. M. Energia Nucl. (Milano), **12**, nr. 6, iun. 1965, p. 326–329.

Determinarea substoechiometrică a impurităţilor radioactive neizotopice şi a conţinutului de suport izotopic în preparatele radioactive. Se descrie o metodă de determinare a conţinutului de impurităţi radioactive prezente în soluţia radioizotopului analizat şi izolate de acesta printr-o cantitate substoechiometrică de reactiv. Conţinutul de suport izotopic este determinat prin diluţie izotopică inversă, cu separare substoechiometrică, ceea ce permite realizarea unei sensibilităţi ridicate, importantă în special pentru analiza preparatelor fără suport.

Întrucît separarea efectuată cu cantităţi substoechiometrice de reactiv este mai selectivă decît separarea cu exces de reactiv, această nouă metodă va permite simplificarea considerabilă a tehnicilor folosite în prezent pentru analiza materialelor radioactive.

Ružička, J. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 808–1 812.

Tratamentul chimic al combustibilului nuclear iradiat. Procedee pe cale uscată. Tratamentul chimic al combustibilului nuclear iradiat este necesar fie pentru reciclarea combustibilului incomplet ars în reactoarele producătoare de energie, fie pentru separarea elementelor obţinute sintetic în reactoarele de sinteză. Se propune înlocuirea actualelor procedee umede prin procedee «uscate» pirometalurgice. Se descriu şi se dau schemele de lucru pentru următoarele procedee: procedee bazate pe volatilizarea compuşilor gazoşi, în special a fluorurilor, utilizînd ca material iniţial săruri topite; procedee bazate pe folosirea patului fluidizat; cristalizarea fracţionată din băi de metal topit; extracţia lichid-lichid din medii de metal topit; reacţii de schimb între două faze metalice lichide; procedee electrochimice aplicate la topituri. Dintre toate acestea, cel mai promiţător apare procedeul bazat pe volatilizarea fluorurilor.

Faugeras, P. Enérgie nucl., **7**, nr. 4, iun. 1965, p. 214–227.

Transferul de sarcini şi captura de electroni la radioliza hidrocarburilor alifatice

Dyne, P. J. Can. J. Chem., **43**, nr. 5, mai 1965, p. 1 080–1 092.

CHIMIE ORGANICĂ

α-Aminoalchilarea fosforului alb. Studiul face parte din seria de lucrări asupra sintezei directe a combinaţiilor organice ale fosforului din fosfor elementar. Astfel, din fosfor alb şi *N*-hidroximetildialchilamine s-au obţinut cu randamente bune fosfinoxizi terţiari, pe lîngă o serie de alte combinaţii organice ale fosforului, ca: acizii fosfonici şi fosfinici şi, în unele cazuri, şi fosfine terţiare.

Randamentul în fosfinoxid depinde de mediul de reacţie şi de raportul cantitativ dintre reactanţi. Cele mai bune rezultate s-au obţinut în mediu de apă/alcool, la un raport molar între fosfor şi *N*-hidroximetildialchilamină de 1 : 2,5.

Fosfinoxida a fost separată prin extracţie cu benzen sau eter etilic şi recristalizare din hexan sau eter de petrol.

Maier, L. Angew. Chem., **77**, nr. 12, iun. 1965, p. 549.

O nouă sinteză a γ-pironelor. Prin acilarea feniletinilcetonelor cu esteri ai acizilor carboxilici în prezenţa unor agenţi de condensare puternic alcalini, s-au obţinut β-dicetone, care, în stare liberă, se ciclizează, formînd astfel derivaţi ai γ-pironelor.

Reactanţii (1 mol cetonă şi 2 moli ester) se adaugă treptat timp de 1–4 ore la agentul de condensare, iar amestecul de reacţie se lasă să stea 24–48 ore la 0°C. Soluţiile alcoolice obţinute se acidulează cu acid sulfuric, iar după filtrare se concentrează la vid.

În cazul folosirii etoxidului de sodiu sau a sodiului în eter drept agenţi de condensare, amestecul de reacţie se descompune cu apă, izolîndu-se γ-pirona prin acidulare, extracţie cu eter şi sublimare la vid a reziduului rămas după distilarea eterului.

Schiefer, H. şi Hensecke, G. Angew. Chem. **77**, nr. 12, iun. 1965, p. 547.

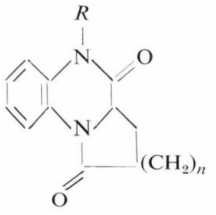
O nouă sinteză a fenilciclopropanilor. Prin adiţia fenillitiului la clorurile de alil în mediu de eter, s-a obţinut, pe lîngă alilbenzenii respectivi, şi o anumită proporţie de fenilciclopropani. Raportul dintre acestea variază în funcţie de structura compusului alilic. Ciclopropanii astfel obţinuţi pot fi separaţi de olefinele respective prin oxidarea acestora din urmă cu permanganat de potasiu. Fenilciclopropanul şi 1-fenil-2-metilciclopropanul au fost identificaţi pe o coloană de cromatografie cu Carbowax şi prin spectrele IR şi RMN.

Mecanismul de reacţie al formării ciclopropanilor pe această cale se datoreşte unei reacţii similare cu o substituţie nucleofilă SN_2 cu atacul carbanionului fenil la carbonul β al clorurii nesaturate, în loc de carbonul γ. Anionul care rezultă în modul acesta suferă ulterior o deplasare intramoleculară a halogenului. Randamentele obţinute arată că factorul steric este mai important în cazul acesta decît tipul carbanionului format.

Wawzonek, S., Studnicka, B., Bluhm, H. J. şi Kallio, R. E. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 9, mai 1965, p. 2 069.

O nouă metodă de preparare a unor combinații heterociclice. Într-o lucrare anterioară s-a indicat o nouă cale de obținere a unor sisteme heterociclice condensate, prin reducerea acizilor β-chinoxalinilpropanoici cu hidrogen, în prezență de nichel Raney, la derivații triciclici ai pirolo-(1,2-a)-chinoxalonei.

Continuîndu-se seria cercetărilor în această direcție s-a reușit să se obțină o altă serie de compuși heterociclici cu trei cicluri de tipul:



prin tratarea 2-(2-carboxietil)- și 2-(3-carboxipropil)-3(4H)-chinoxalonei cu borhidrura de sodiu în soluții diluate de NaOH, urmată de acidulare.

Se indică de asemenea o metodă generală de sinteză a seriei omologe a acizilor alcanoici chinoxalinil-substituiți prin etoxilarea diesterilor de tipul: $EtOOC(CH_2)nCOOEt$, urmată de condensarea cu *o*-fenilendiamină, hidroliză și decarboxilare.

Taylor, E. C., Mc Killop, A. și Ross, R. E. J. Am. Chem. Soc., **87**, nr. 9, mai 1965, p. 1 990–1 995.

Compuși organostanici. I. Sinteza dihalogenurilor de dibutilstaniu. Reacția directă dintre iodura de butil și staniu pentru a da diiodura de dibutilstaniu este catalizată de combinații între halogenuri metalice și dizolvanți oxigenați. Fiecare componentă în parte nu are efect catalitic, sau acesta este foarte redus; combinația dă randamente înalte (pînă la 90%) în diiodură de dibutilstaniu. Halogenura metalică poate fi adăugată ca atare sau ca metal sau sare ce se pot transforma ușor în halogenură în condițiile de reacție (120–160°C). Dintre metale, activitatea catalitică maximă o are litiul. Dizolvanții conținînd oxigen (butanol) sînt cocatalizatori efectivi ai halogenurilor de metale; activitatea lor catalitică este mai mare dacă conțin mai mult decît un atom de oxigen în moleculă (2,5-hexandionă, 2-etoxietanol). Condiții tipice sînt: iodura de litiu 2,2 moli, dizolvant oxigenat 0,28 moli, staniu 1 mol, litiu 0,05–0,08 moli; se obțin conversii de 80–100%, cu randamente în Bu_2SnJ_2 de 90–93%.

Oakes, V. și Hutton, R. E. J. Organometal. Chem., **3**, nr. 6, iun. 1965, p. 472–477.

Clorurarea unor *n*-alcani și a unor cloruri de alchil. Se studiază clorurarea în fază lichidă la 20°C a *n*-hexanului, *n*-octanului, 1-, 2- și 3-clorhexanului și 1-cloroctanului. Randamentele în produse mono- și polihalogenate ale hexanului sînt comparate cu curbele statistice: hidrocarbura nu este complet consumată: pînă cel mult peste un mol de clor a reacționat pe mol de alcan; randamentul în monoclorură prezintă un maxim la 1 mol/mol clor reacționat. Compoziția în acest punct este (molar) hexan 33%, monoclorură 42%, cloruri superioare 25%. Reactivitățile generale prezintă secvența *n*-octan > *n*-hexan = 1-cloroctan > 1-clorhexan > 2-clorhexan > > 3-clorhexan. Se dau selectivitățile relative pentru extracția de hidrogen de clorul atomic, calculate pe baza randamentelor în mono- și dicloruri, determinate prin cromatografie de gaze.

Colebourne, N. și Stern, E. N. J. Chem. Soc., nr. 6, iun. 1965, p. 3 599–3 605.

Mecanismul oxidării olefinelor cu acid azotic. Se descrie oxidarea cu acid azotic a unor olefine și derivați cu formare de acizi carboxilici. Se obțin acid adipic din ciclohexenă, 1,2-ciclohexandiol, 2-hidroxiciclohexanonă, nitrat de 2-cetociclohexil și ciclohexandionmonooximă; acid butan-1,2,3,4-tetracarboxilic (mezo și *dl*) din acid Δ^4-tetrahidroftalic, 4,5-dihidroxihexahidroftalic și 4-ceto-5-nitrato-1,2-ciclohexandicarboxilic; acid glutaric din 1,2-ciclohexandionă, acid succinic din dialdehidă adipică și acid benzoic din stiren și stirendiol, cu randamente de pînă la 95%. Spre deosebire de oxidarea alcoolilor și cetonelor la acizi carboxilici, scindarea olefinelor este specific catalizată de ioni de vanadiu; se propune un mecanism de oxidare bazat pe adiția tetraoxidului de azot la olefine, cu formare de nitrat de nitrosoniu, urmată de conversie la adipoină și scindare cu ioni de vanadiu.

Franz, J. E., Herber, J. F. și Knowles, W.S. J. Org. Chem., **30**, nr. 5, mai 1965, p. 1 488–1 491.

Sinteze cu oxid de carbon. VI. Obținerea lactamelor prin reacții de ciclizare a aminelor nesaturate cu oxid de carbon. Prin condensarea aminelor β, γ-nesaturate cu oxid de carbon sub presiune, în prezența dicobaltoctacarbonilului, se obțin γ- și δ-lactame saturate. Prin condensarea alilaminei în benzen în raport 1:5 la 300 at și 280°C, cu 1% catalizator, se obține o conversie de 99–100%, cu randament de 51% în 2-pirolidonă, formîndu-se și 10% 3,5-dimetil-2-etilpiridină și 3% 3,5-dimetil-4-etilpiridină. Randamentul în 2-pirolidonă depinde de temperatură (max. 280°C), de raportul alilamină-benzen (27% la raport 1:1, 54% la raport 1:30) și de cantitatea de catalizator. La carbonilarea *N*-alchilalilaminelor se obțin cu 20–27% *N*-alchilpirolidone corespunzătoare; carbonilarea dialilaminei duce la un amestec de 1-alil-2-pirolidonă, 1-propenil-2-pirolidonă, pirolidonă și 3,5-dimetil-2-etilpiridină.

Falbe, J. și Karte, F. Chem. Ber., **98**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 928–1937

Structura ionului de carboniu trimetilnorbornil

*** Chem. Ind. (London), nr. 26, iun. 1965, p. 1 182–1 183.

PETROCHIMIE

Oxidarea în fază lichidă a fracțiunii pentanhexanice a benzinei de distilare primară. Se prezintă rezultatele studiului oxidării fracțiunii C_5–C_6 din benzina de distilare primară (35–62°C) într-o instalație-pilot cu funcționare continuă. Materia primă conținea 4% izopentan, 39% *n*-pentan, 54% izohexani și 3% *n*-hexan.

Prin oxidare se obține un amestec complex de produse oxigenate: aldehide, cetone, alcooli, esteri, acizi și cantități reduse de compuși bifuncționali. Produsele principale de reacție sînt acetona și acidul acetic. Procedeul furnizează de asemenea cantități însemnate de metiletilcetonă, metilpropilcetonă, acid formic și acid propionic.

Mușenko, D. V., Gvozdovski, G. N., Ignatieva, T. F. și Tammik, M. I. Him. i. Tehnol. Topliv i Masel, **10**, nr. 6, iun. 1965, p. 10–13.

Mecanismul deshidratării în fază lichidă a 3-metil-1,3-butandiolului la izopren. 3-Metil-1,3-butandiolul, obținut prin hidroliza 4,4-dimetil-1,3-dioxanului, a fost deshidratat la circa 100°C cu soluții de pînă la 10% acid sulfuric. În același mod au fost supuși deshidratării intermediari posibili, 3-metil-3-buten-1-01, 3-metil-1-buten-3-01 și 3-metil-2-buten-1-01. Din compozițiile produselor de deshidratare se conclude că reacția decurge în trepte. În prima etapă se formează 3-metil-3-buten-1-01 și 3-metil-3-buten-2-01 prin pierderea oxidrilului terțiar; ulterior are loc o transpoziție alilică la 3-metil-1-buten-3-01, care se deshidratează ușor la izopren. Randamentul în diene atinge 66,5%.

Sarf, V. Z., Freidlin, L.H., Gherman, E.N, Oparina, G. K. și Heifeț, V. I. Neftehimiia, **5**, nr. 3, iun. 1965, p. 368–372.

Dezalchilarea catalitică a trimetilbenzenilor

Maslianski, G. N., Rabinovici, G. L., Avtonomova, N. H. și Brisker, K. L. Neftehimiia, **5**, nr. 3, iun. 1965, p. 328–334.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Hidrogenarea aldehidei propionice la alcool propilic la presiuni medii. Metoda industrială cea mai convenabilă de obținere a alcoolului propilic constă în hidroformilarea etenei (procedeul oxo) și hidrogenarea ulterioară a aldehidei propionice obținute în prezența diferiților catalizatori (Cu–Cr, Ni, Co, MoS_2, 2NiS WS_2 etc.). Toți acești catalizatori prezintă însă dezavantajul unei activități și selectivități scăzute.

Studiindu-se un catalizator pe bază de nichel-crom, pentru hidrogenarea aldehidei propionice, s-a stabilit că se pot obține rezultate bune cu acesta la 50 atm și 160–170°C. Pentru a se mări selectivitatea acestui catalizator se propune realizarea reacției de hidrogenare în prezența unor dizolvanți, ca alcoolul *n*-propilic sau un amestec de pentan–hexan. Dacă primul dintre

acești dizolvanți studiați prezintă avantajul eliminării fazei finale de separare de produsul de reacție, cel ce-al doilea a dat rezultate superioare din punctul de vedere al produșilor de condensare formați în aceste condiții, ceea ce duce la o mărire a randamentului reacției.
Experiențele au fost efectuate pe o instalație continuă, reactorul fiind confecționat din oțel special cu adaos de titan, catalizatorul fiind în prealabil activat cu hidrogen.

Levin, S. Z., Gurevici, G. S., Sedova, I. G. și Batenina, A. D. J. Prikl. Him., **38**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 414–1 417.

Nitrozoderivați. XIV. **Fotooximarea directă a cicloalcanilor.** Se studiază condițiile procesului Tübingen pentru obținerea caprolactamei cu ajutorul unui amestec gazos clor-monooxid de azot în anumite raporturi; în prezența acidului clorhidric se pot fotooxima cicloalcani. Amestecul gazos este transformat practic complet în clorură de nitrozil înainte de intrare în zona de iradiere, prin trecere peste catalizatori de aluminosilicați (« Kali-Perl-Katalysator-Alt » al firmei Kalichemie, cu compoziție 10% Al_2O_3, 90% SiO_2, 0,15% Cr_2O_3). La un raport clor-monooxid de azot de 1:2,5 se obțin randamente în oximă cuprinse între 87 și 96% pentru hidrocarburile de la ciclohexan la ciclododecan. La efectuarea reacției în tetraclorură de carbon (soluție 30%), curbele de randamente în oximă prezintă maxime la raportul 1:2,5. Fotooximarea se face cu randamente bune în ultraviolet în domeniul 350–600 mμ. Variații de temperatură între 0 și 30°C nu influențează desfășurarea reacției.

Müller, E., Padeken, H. G., Salamon, M. și Fiedler, G. Chem. Ber., **98**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 893–1 909.

Influența unor adaosuri de acizi carboxilici asupra proceselor de oxidare în fază lichidă

Cervinski, K. A., Baranova, E. I., Jerebțova, L. P. și Kiricenko, G. S. J. Prikl. Him., **38**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 373–1 380.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Mecanismul polimerizării catalitice eterogene a oxidului de etilenă. Polimerizarea oxidului de etilenă are loc în prezența unui mare număr de oxizi, hidroxizi și carbonați ai metalelor. Studiindu-se comportarea acestora în reacția de polimerizare, s-a ajuns la concluzia că viteza de polimerizare pe oxizii și hidroxizii metalelor netranziționale crește o dată cu mărirea raportului e^2/r al cationului respectiv. În ceea ce privește activitatea catalitică a hidroxizilor metalelor tranziționale, structura optimă în acest sens o prezintă configurația electronică d^0, d^5, d^{10}.
Studiul spectroscopic a arătat că grupele superficiale OH ale oxizilor nu participă la procesul de polimerizare a oxidului de etilenă.
Pe baza rezultatelor obținute se propune un mecanism în trepte al acestui proces, în care faza determinantă o constituie ruperea legăturii coordinative monomer — metal și intercalarea unei noi molecule de monomer în lanțul polimer.

Krîlov, O. V., Kușnerev, M. I., Markova, Z. A. și Fokina, E. A. Vîsokomolekul. Soedin., **7**, nr. 6, iun. 1965, p. 984–991.

Studiul procesului de polimerizare a acetilenei în prezența sistemului catalitic solubil $AlEt_3$ + VO (acetil-acetonat)$_2$. În procesele de polimerizare în prezența sistemelor catalitice organo-metalice prima treaptă o constituie formarea complexului catalitic activ. În cazul studiat, acesta se formează pe baza reacției dintre $Al(C_2H_5)_3$ și $VO(AA)_2$.
Pentru determinarea valenței vanadiului în acest complex s-au efectuat măsurători de susceptibilitate magnetică și spectre RME, care au arătat că, o dată cu formarea complexului amintit, metalul se reduce la starea bivalentă. Pe baza constatărilor făcute se propune un mecanism de formare a acestui complex, confirmat de analiza cromatografică gaz-lichid a produsului de reacție, în care apar etanul și etena.
În ceea ce privește polimerizarea propriu-zisă a acetilenei în prezența acestui catalizator, s-a constatat că viteza procesului nu variază cu temperatura între 20 și 40°C, ceea ce denotă că energia de activare are o valoare apropiată de zero, reacția fiind de ordinul 1 față de monomer. Pe bază de spectre IR s-a stabilit structura polimerului.

Nasirov, F. M., Krențel, B. A. și Davîdov, B. E. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 6, iun. 1965, p. 1 009–1 016.

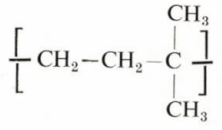
Relații viscozitate intrinsecă — masă moleculară pentru fracțiuni de polietilenă liniară. S-au făcut măsurători de dispersie a luminii în α-clornaftalină la 135°C pe fracțiuni de polietilenă liniară obținute pe o coloană de Celite. Se obțin curbe Zimm liniare pe întregul interval angular 30–150°C. Se confirmă relația viscozitate intrinsecă — masă moleculară:

$$[\eta]_{\text{decalină, } 135^\circ C} = 6{,}2 \cdot 10^{-4} M_w^{0{,}70}$$

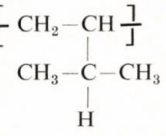
utilizînd fracțiuni 20 000–1 000 000. Constanta hidrodinamică Φ pentru polietilena liniară în ecuația de viscozitate Flory-Fox a fost determinată la $1{,}7 \cdot 10^{21}$ (α-clornaftalină la 135°C), valoarea corectată pentru probabila eterogenitate a probei, $1{,}9-2{,}1 \cdot 10^{21}$, fiind asemănătoare constantelor Φ pentru alți polimeri flexibili în dizolvanți buni, iar comportarea hidrodinamică a polietilenei fiind similară celei a altor molecule de polimeri flexibili. Relația, corelată cu ecuații empirice pentru al doilea coeficient de virial și în care intervin distanțele medii cap la cap neperturbate, numărul de legături și distanța carbon-carbon furnizează informația experimentală cea mai directă pentru calcularea teoretică a dimensiunilor configurationale ale polimerilor înalți în soluție.

Chiang, R. J. Phys. Chem., **69**, nr. 5, mai 1965, p. 1 645–1 653.

Polimerizări cu migrare intramoleculară de hidrură prin mecanism cationic. V. Efectul temperaturii și al concentrației monomerului asupra structurii și masei moleculare a poli-3-metil-1-butenei. La polimerizarea 3-metil-1-butenei cu $AlCl_3$ și $AlBr_3$ în clorură de etil, bromură de metil sau *n*-pentan se obțin polimeri conținînd atît structuri 1,3 (1) cît și 1,2 (2):



(1)



(2)

Dozarea cantitativă a structurilor 1,3 se face printr-o metodă de spectrofotometrie în infraroșu apropiat. Scăderea temperaturii de polimerizare mărește masa moleculară a poli-3-metil-1-butenei în toate sistemele studiate. Relația liniară a logaritmului masei moleculare funcție de 1/K° pentru polimeri obținuți cu $AlCl_3$ în C_2H_5Cl schimbă panta în regiunea sub −80°C; între +10 și −80°C, energia aparentă de activare este $E_{DP} = -2{,}5$ kcal/mol, pentru a scădea la $E_{DP} = -0{,}35$ kcal/mol între −80 și −130°C. Se schimbă de asemenea și raportul dintre structuri, al cărui logaritm crește liniar cu 1/K° între +100 și −100°C; la −130°C se obține 1,3-poli-3-metil-1-butadienă cristalină pură. Concentrația și conversia monomerului nu afectează raportul dintre structuri. Se propune un model cinetic care implică competiție între propagarea pentru formarea de catene 1,2 și migrarea intramoleculară de hidrură pentru formarea de catene 1,3.

Kennedy, J. P., Schulz, W. W., Squires, R. G. și Thomas, R. M. Polymer, **6**, nr. 6, iun. 1965, p. 287–302.

Izomerizare de monomer la polimerizarea 1-alchenelor superioare. La copolimerizarea cu catalizatori Ziegler a 1-alchenelor superioare (*n*-1-octenă, *n*-1-octadecenă), se detectează etilene *trans*-1,2-substituite în olefinele nepolimerizate. Separarea prin distilare pune în evidență, prin spectrofotometrie în infraroșu și cromatografie de gaze în fracțiuni (în cazul C_{18}), grupe vinilice terminale, etilene 1,2-disubstituite și etilene 1,1-disubstituite, amestec de compuși vinilidenici, a căror prezență se explică prin reacții de întrerupere, cu transfer de ioni de hidrură. Procentul de izomer neterminal în monomerul rezidual variază cu condițiile de reacție; el crește cu raportul Al: Ti [deși Al $(C_2H_5)_3$ nu izomerizează singur], cu concentrația totală de catalizator, cu timpul și cu temperatura de polimerizare. Izomerul neterminal nu este inert, ci provoacă o creștere a masei moleculare și o scădere a randamentului în poli-1-alchenă.

Aubrey, D. W., Barnatt, A. și Gerrard, W. Polymer Letters, **3**, nr. 5, mai 1965, p. 357–361.

Polimerizarea 2-butenei cu catalizatori de trietilaluminiu — triclorură de titan. Deși pînă recent

se afirma că din considerente sterice 2-butena nu poate polimeriza, se descrie polimerizarea *cis*-2-butenei (puritate 99,2%) și *trans*-2-butenei (puritate 99,4%). Polimerizarea se face în tub închis, la 60—80°C, în 12—28 ore, cu $Al(C_2H_5)_3—TiCl_3$ la raporturi molare 1—3, în *n*-heptan. Concentrația de butenă este de circa 6 mol/l, cea a $TiCl_3$ $5{,}0.10^{-2}$ mol/l. Reactivitatea este mai joasă decît a 1-butenei. Se obțin, cu conversii pînă la 20%, polimeri cu structură de poli-1-butene, cu $\eta = 1{,}19 — 1{,}28$. Butenele recuperate au compoziția izobutenă 0%, 1-butenă pînă la 4%, *trans*-2-butenă 60—80%, *cis*-2-butenă 15—40%. 1-Butena supusă acțiunii izomerizatoare a $TiCl_3$ (12—20 mmol/l) se izomerizează la 80°C în 4,1% 1-butenă, 63,1% *trans*-2-butenă și 32,8% *cis*-2-butenă.

Shimiza, A., Otsu, T. și Imoto, M. Polymer Letters, **B 3**, nr. 6, iun. 1965, p. 499—554.

Studiul polimerizării olefinelor catalizate de oxizi metalici. II. Influența impurităților asupra cineticii polimerizării propilenei cu sistemul catalitic Phillips. Se studiază influența impurităților cu oxigen probabil prezente în propilenă asupra cineticii de polimerizare și a proprietăților paramagnetice ale catalizatorilor Philips conținînd circa 2,5% crom. Reacția de polimerizare în sistemul catalitic oxid de crom—silicat de aluminiu fiind de ordinul 1 față de monomer în tot cursul polimerizării, adsorbțiile inițiale ale monomerului și impurităților sînt practic instantanee. Cantități de alcool alilic sau de aldehidă propionică de ordinul a 3 mg inhibă total activitatea unui gram de catalizator; rezultă că proporția de atomi de crom efectiv utilizați este de sub 10% din numărul lor total, corespunzînd eventual cromului pentavalent.

Guyot, A., Daniel, J. C., Durrien, N. și Ptack, M. J. Polymer Sci, **A 3**, nr. 5, mai 1965, p. 1 765—1 773.

Telomerizarea anionică a butadienei cu hidrocarburi aromatice

Kume, S., Takanashi, A., Nishikewa, G., Hatano, M. și Kambara, S. Makromolekul. Chem., **84**, mai 1965, p. 137—147.

Termochimia polimerizării α-oxizilor

Kazanski, K. S., Entelis, S. G. Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Him. nr. 6, iun. 1965, p. 1 089—1 091.

Copolimerizarea propilenei cu butenă-1, catalizată de trietilaluminiu și triclorură de vanadiu sau triclorură de vanadil

Kawai, W. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 6, iun. 1965, p. 879—883.

Studiul termodinamic și mecanic al tranziției de ordinul întîi solid-solid la 1,4-polibutadiena *trans*-tactică orientată. I și II.

Natta, G., Pegoraro, M., Cremonesi, P. și Pavan, A. Chim. Ind. (Milano), **47**, nr. 7, iul. 1965, p. 716—731.

MEDICAMENTE

Antipirilamidele acizilor aromatici substituiți ca agenți antipiretici și antiinflamatori potențiali. Se prezintă sinteza antipirilamidelor acizilor benzoic și salicilic cu acțiune antipiretică și antiinflamatorie potențială și se examinează relația dintre structură și activitatea lor.

Antipirilamidele rezultă prin reacția 1-fenil-2,3-dimetil-5-ceto-4-pirazolilaminei cu acizii respectivi în prezența triclorurii de fosfor în mediu de dizolvant inert (benzen, toluen).

Toate substanțele sînt cristaline, insolubile în apă, solubile în dizolvanți organici. Purificarea lor se face prin recristalizare din metanol, etanol sau acid acetic glacial.

Se prezintă caracteristicile principale ale compușilor sintetizați și date farmacologice comparative cu ale preparatelor uzuale de acest tip.

Stepnova, S. M. și Șmidt, E. V. J. Vses. Him. Obșcestva, im. D. I. Mendeleeva, **10**, nr. 3, mai-iun., 1965, p. 358-359.

2-Aminoetilbutilsulfuri *N*-substituite. Prin adiția etilendiaminei la *n*-butilmercaptan rezultă 2-aminoetilbutilsulfura, care poate forma diferiți derivați substituiți la azot. Aceste substanțe prezintă o bună activitate tuberculostatică.

Rübner, H. Arzneimittel-Forsch., **15**, nr. 7, iul. 1965, p. 796—798.

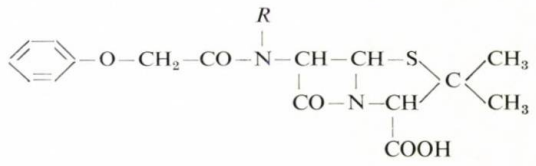
Sinteza unor medicamente antituberculoase: *N*-aril-*N'*2-(4-arilltiazolil)-tiouree. A fost sintetizată o serie de tiazoliltiouree cu formula $R—NH—CS—NH—R'$, unde R este nucleul 2-(4-ariltiazolil) și R' este o grupă aril sau aril-substituită. Sinteza a fost efectuată prin condensarea 2-amino-4-fenil-, —4-*p*-clorfenil-4-*p*-bromfenil-, —4-*p*-tolil-4-*p*-metoxifeniltiazolilor cu diferiți izotiocianați de aril, în mediu de benzen. Tiazolii au fost preparați din acetofenonă și acetofenonă substituită.

Compușii sintetizați au fost apoi încercați în privința activității antituberculostatice și comparați cu standardul S.U. 1906 (Ciba): 1-(*p*-*N*,*N'*-dimetilaminofenil-3(*p*-*n*-butoxifenil)-2-tiouree. S-a constatat că unii dintre ei au un grad de activitate in vitro echivalent cu cel al standardului.

De asemenea a fost preparată o serie de carbodiimide cu grupă 2-tiazolil ca substituent, prin dehidrosulfurarea unor *N*-aril-*N'*-2-(4-ariltiazolil)-tiouree cu oxid galben de plumb, în benzen.

Bhargava, P. P. și Sharma, S. C. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 6, iun. 1965, p. 905—909.

***N*-Alchilderivați ai penicilinei V.** Prin condensarea reductivă (în prezența de PtO_2 și H_2 la 100 și 25 at) a acidului 6-aminopenicilanic cu aldehide și cetone se obțin 6-alchilamino- și 6-dialchilaminoderivați. Acilarea acestor acizi cu clorură de fenoxiacetil dă acizii 6-(*N*-alchil-*N*-fenoxiacetilamino)-penicilanici, *N*-alchilderivați ai penicilinei V:



(R = Me, *n*-Bu, *i*-Bu). Aceste produse se caracterizează prin activitate optică mărită, rezistență la acțiunea penicilinazei, stabilitate la alcalii, dar slabă activitate antibacteriană. Din acidul 6-dimetilaminopenicilanic și halogenuri de alchil se obțin săruri cuaternare de amoniu. Atît derivații mono- și dialchilați, cît și sărurile cuaternare de amoniu ale acidului aminopenicilanic nu prezintă activitate bacteriostatică.

Leigh, T. J. Chem. Soc., nr. 6, iun. 1965, p. 3 616—3 619.

Substanțe cu activitate antineoplastică. VIII. Despre unii derivați C(β, β')-disubstituiți ai 1,4-dietilpiperazinei

Semonský, M., Kašparek, S. și Neumannová, J. Collec. Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 6, iun. 1965, p. 2 121—2 124.

O nouă grupă de derivați ai fenatidinei cu acțiune analgetică

Ehrhart, G., Lindner, E. și Häussler, A. Arzneimittel-Forsch., **15**, nr. 7, iul. 1965, p. 727—738.

COLORANȚI

Diazo- și azoderivați aromatici. LXV. Formarea macrociclurilor prin reacția de azocuplare. Se descrie sinteza unor azoderivați aromatici macrociclici prin folosirea unor substanțe cu lungimi de grupă și unghiuri de legătură adecvate.

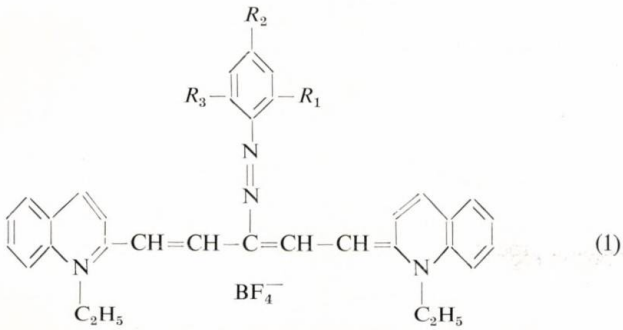
Randamentul aproape cantitativ al ciclizării se realizează cu ajutorul principiului de diluare Ruggli-Ziegler, al principiului Baker, al grupelor rigide și coplanarității azoderivaților inițiali. Structura macrociclică a substanțelor sintetizate a fost demonstrată prin scindare hidrolitică și reducătoare și stabilitatea față de diazoderivați.

În comparație cu compușii cu catenă descrisă, azoderivații aromatici macrociclici prezintă o tendință de cristalizare mai pronunțată și o substantivitate și hipsocromie mai ridicate.

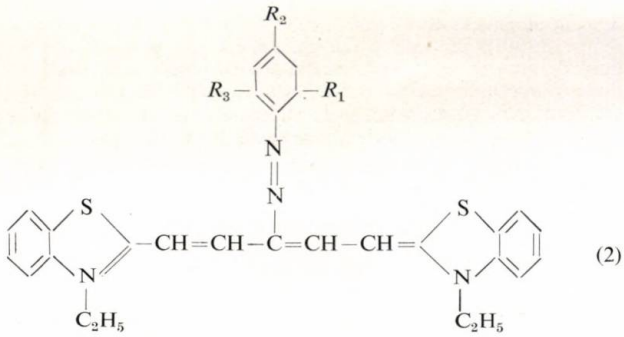
Jarkovská, J. și Allan, Z. J. Collect Czech. Chem. Commun., **30**, nr. 6, iun. 1965, p. 1 923—1 931.

Sinteza coloranților γ-fenilazopentametincianinici. Prin condensarea dialdehidei fenilazomalonice cu săruri cuaternare heterociclice se obțin azocianine. La încălzirea unei soluții de fluoborat de 1-etil-2-metilchinolină cu dialdehida fenilazomalonică sau derivați substituiți ai acesteia în piridină-piperidină se obțin γ-fenilazopentametincianine

(1); în mod asemănător, de la benztiazoli se obţin — în absenţa piperidinei — pentametincianinele (2):



(1)



(2)

Prezenţa grupării fenilazo are un efect hipsocrom. Se descriu unii derivaţi (R_1, R_2, R_3 = H, Cl, NO_2).

Reichardt, C. Angew. Chem., 77, nr. 11, iun. 1965, p. 508.

Reactivitatea compuşilor coordinativi. XIII. Mecanismul autooxidării catalizate de Fe (II) al unui colorant formazanic

Trefzer, K. şi Fallab, S. Helv. Chim. Acta, **48**, nr. 4, iun. 1965, p. 945–950.

COROZIUNE

Utilizarea metalelor reactive în industria chimică. Denumirea de metale reactive a fost atribuită recent celor trei metale care se caracterizează printr-o rezistenţă remarcabilă în medii corosive: titan, zirconiu şi tantal. Dintre acestea, primele două se folosesc în ultimul timp din ce în ce mai mult pentru construcţia unor utilaje pentru medii corosive. Aceasta se explică prin faptul că titanul prezintă, datorită unor procese complexe de pasivizare cît şi unei polarizări electrochimice, o rezistenţă deosebită în mediu de apă de mare, cloruri, acid azotic, acid cromic şi acid acetic. În anumite condiţii se recomandă şi pentru medii de acid sulfuric şi acid clorhidric, hipocloriţi, clor umed, hidrogen sulfurat, bioxid de sulf şi o serie de acizi organici. Rezistenţa optimă o prezintă titanul nealiat, simplificînd astfel mult problema confecţionării utilajelor. În ceea ce priveşte zirconiul, acesta se recomandă pentru medii de acid clorhidric, acid cromic, majoritatea acizilor organici şi alcalii, într-o limită largă de concentraţii şi temperatură. Se indică creşterea în ultima decadă a consumului acestor metale pentru confecţionarea de utilaje, date comparative cu oţelurile speciale, inclusiv preţurile actuale şi perspectivele aplicării lor în viitor.

Funk, E. R. Chem. Eng. Progr. **61**, nr. 5, mai 1965, p. 121–126.

Ceramică compactă pe bază de fluorură de calciu, un nou material refractar pentru creuzete rezistente la acţiunea acidului fluorhidric. Materialele ceramice pe bază de fluorură de calciu constituie unul dintre puţinele materiale rezistente la uraniu topit, precum şi la acidul fluorhidric. Aceste materiale se toarnă sub formă de barbotină, obţinîndu-se ulterior prin coacere mase total neporoase, care pot rezista la acţiunea compuşilor fluoruraţi la temperaturi de pînă la 1 000°C.

Rado, P. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 5, mai 1965, p. 357–363.

O relaţie între stabilitatea anticorosivă şi compresibilitatea polimerilor înalţi

Karagounis, G. şi Thümen, G. Werkstoffe Korrosion, **16**, nr. 6, iun. 1965, p. 467–472.

LACURI ŞI VOPSELE

Copolimerizarea în domeniul vopselelor. V. Reacţia dintre uleiuri sicative şi vinilciclohexenă. În continuarea cercetărilor asupra reacţiilor dintre uleiuri sicative şi diferite combinaţii nesaturate, s-a cercetat reacţia dintre vinilciclohexenă şi uleiuri polienice. Au fost efectuate mai întîi încercări pe substanţe-model, pentru a se putea constata dacă reacţia are loc. Pe baza rezultatelor analitice a fost interpretat apoi mecanismul reacţiei.

S-a constatat că produsele de reacţie dintre uleiuri polienice şi vinilciclohexenă au bune proprietăţi de lianţi pentru lacuri care, la adaosuri de sicativ, se usucă repede, dînd filme dure şi elastice, cu bună stabilitate faţă de apă.

*** Fette. Seifen. Anstrichmittel, **67**, nr. 6, iun. 1965, p. 437–440.

Influenţa diferiţilor factori asupra stabilităţii chimice a lacurilor reactive Epikote cu conţinut de dizolvanţi. Dintre multitudinea de posibilităţi care influenţează proprietăţile sistemelor binare pe bază de Epikote, care conţin dizolvanţi, cele mai importante sînt: 1) modificarea ulterioară a moleculei de răşină epoxidică, de exemplu, prin precondensare cu răşini fenolice sau prin tratare cu esteri metilici ai acizilor graşi, respectiv esteri siloxanici, 2) alegerea unor componente de întărire adecvate, de exemplu poliamide, aducţi aminici, răşini poliamidice sau poliizocianaţi, 3) compoziţia lacului. În mod special sînt discutate fenomenele de gonflare care se produc în sistemele de răşini epoxidice ce se întăresc la rece, în legătură cu reţinerea dizolvanţilor cu puncte de fierbere ridicate, solubili în apă.

Se fac propuneri pentru înlăturarea acestui neajuns.

Kaesmacher, H. Farbe Lack, **71**, nr. 7, iul. 1965, p. 557–561.

Noi cercetări asupra obţinerii unui pigment de bioxid de titan cu structura cristalină a rutilului

Majdik, F. Magy. Kém. Folyóirat, **71**, nr. 5, mai 1965, p. 223–230.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Polipropilena. După o scurtă trecere în revistă a situaţiei acestui polimer pe piaţa mondială, producţie, consum, utilizări şi perspective în principalele ţări producătoare, se descriu proprietăţile polipropilenei izotactice şi ale amestecurilor obţinute pe baza acestuia şi o serie de alte răşini sintetice. Un deosebit interes prezintă procesul de copolimerizare a propilenei cu o serie de olefine şi monomeri vinilici şi, în primul rînd, cu etilena, pe baza căruia se obţin polimeri cu structuri şi proprietăţi modificate, Astfel, prin procedeul de copolimerizare se poate reduce sensibilitatea la temperaturi joase a polimerului fără a se diminua, în acelaşi timp, prea mult duritatea şi rigiditatea lui. Aceasta în cazul unui conţinut sub 20% etilenă în copolimer. La o creştere a acestuia peste această limită, cristalinitatea copolimerului scade sensibil. Copolimerii cu un conţinut de peste 25% sînt complet amorfi, prezintă proprietăţi specific elastomere şi pot fi vulcanizaţi. În continuare se descriu o serie de substanţe care servesc drept adaosuri pentru polipropilenă cu proprietăţi de stabilizatori, antistatice şi ignifuge.

Prelucrarea polipropilenei şi domeniul ei de aplicare completează acest studiu.

Mehnert, K., Becker, H. Kunststoffe, **55**, nr. 6, iun. 1965, p. 438–442.

Temperaturile de dizolvare şi cristalizare ale polimerilor înalţi. II. O nouă metodă de caracterizare a poliacrilonitrilului

Chiang, R. J. Polymer Sci., A **3**, nr. 5, mai 1965, p. 2 019–2 026.

Stabilizatori pentru poliolefine

Menzel, G. Kunststoffe, **55**, nr. 6, iun. 1965, p. 442–443.

ELASTOMERI

Compuşi element-organici. XIV. Polimerizarea de diene cu compuşi organici ai metalelor tranziţionale. Polimerizarea 1,7-butadienei cu catalizatori organo-ti-

tanici radicalici (tetrametiltitan, din tetraclorură de titan și bromură de metilmagneziu în tetrahidrofuran) dă cu randamente scăzute polibutadienă cu aspect cauciucos, cu mult stereoizomer *trans*-1,4. Cu catalizatori tip π (tetraviniltitan, din tetraclorură de titan și clorură de vinilmagneziu, tetrafeniltitan) se obțin cu randament înalt polimeri cu configurații 1,2. Diclorura de titanocen și iodura de bisbenzencrom cu reactiv Grignard dau polibutadiene bogate în configurații 1,4, cu randamente joase. Compușii organici ai cromului, fierului, cobaltului și nichelului duc la produse vîscoase, cu masă moleculară joasă. Compușii cromului (trimetil-, trietil-, trivinil-, trifenil-, difenilmetilcrom) duc la formare, cu conversii înalte (60—100%), de polimeri vîscoși, amestec de 1,2 și 1,4-*trans*-polibutadiene. Cu trivinilfier, -cobalt și -nichel se observă formarea de 1,5,9-*trans*, *trans*, *trans*-ciclododecatrienă.

Tsutsui, M. și Ariyoshi, J. J. Polymer Sci, A 3, nr. 5, mai 1965, p. 1 729—1 740.

Particularitățile procesului de vulcanizare cu sulf în prezența peroxidului de dicumil

Sliusarski, L. K., Pavlov, N. N. și Dogadkin, B. A. Kolloidn J., 27, nr. 3, mai-iun 1965, p. 441—445.

CHIMIE BIOLOGICĂ

Autooxidarea metilhidrazinelor N^2-substituite. Influența proteinelor, a acidului dezoxiribonucleic și a EDTA asupra acțiunii catalitice a cuprului și fierului. S-a studiat autooxidarea natulanului și a altor derivați ai metilhidrazinelor prin metoda manometrică directă a lui Warburg. Acești compuși sînt relativ stabili într-un mediu liber de metale grele la pH = 7,0, dar se oxidează rapid în prezența adaosurilor catalitice. Ionul Cu^{2+} are activitatea catalitică maximă, fiind urmat de Co^{2+}, V^{2+} și Mn^{2+}. Complecșii fierului sau compușii de tipul Fe-EDTA, siderofilina și mioglobina favorizează, de asemenea, oxidarea metilhidrazinelor.
Compușii chelatici, ca alumina, acidul dezoxiribonucleic și unii ioni-tampon (pirofosfat), care prezintă o afinitate pentru ionii metalici, inhibă puternic autooxidarea compușilor metilhidrazinei, catalizată de către ionii Cu^{2+}.

Aebi, H., Dewald, B. și Suter, H. Helv. Chim. Acta. 48, nr. 4, iun. 1965, p. 656—674.

Sinteza fenistidinei și a derivaților ei

Stanfield, M. K. și Woolley, D. W. J. Org. Chem., 30, nr. 5, mai 1965, p. 1 548—1 550.

Produșii metalolici ai microorganismelor, 49. Ferioxaminele A_1, A_2 și D_2

Keller-Schierlein, W., Mertens, P., Prelog, V. și Walser, A. Helv. Chim. Acta., 48, nr. 4, iun. 1965, p. 710—723.

Biosinteza sterolilor, steroizilor și terpenoizilor. I. Biogeneza colesterolului și etapele fundamentale în biosinteza terpenoizilor

Clayton, R. B. Quaterly Rev., 19, nr. 2, 1965, p. 168—200.

CHIMIE ANALITICĂ

Metoda de analiză a tricloracetaldehidei. În fabricația cloralului prin procedeul de clorurare a alcoolului etilic, produsul tehnic conține 92—98% tricloracetaldehidă, 0,5—2% alcool etilic, 0,5—2% acid clorhidric, 1—5% amestec de acetaldehidă, mono- și dicloracetaldehidă. A fost pusă la punct o metodă potențiometrică de determinare a tricloracetaldehidei și a impurităților de HCl, bazată pe titrare cu o soluție alcalină. Pe curba de titrare apar două salturi, corespunzătoare neutralizării acidului clorhidric și acidului formic (acesta din urmă se formează din reacția dintre tricloracetaldehidă și soluția alcalină).

Sizov, S. I. și Babina, I. K. Zavodsk. Lab., 31, nr. 6, iun. 1965, p. 666—667.

Determinarea cantităților mici de apă în unele lichide organice. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea unor cantități mai mici de 10 p.p.m. apă în lichide organice. Metoda se bazează pe reacția dintre apa conținută în produsul organic și reactivul Karl Fischer, în prezență de *N*-etilpiperidină, care are rol de catalizator. Reacția se efectuează într-o celulă de titrare electrolitică (se dă schema), urmărindu-se variația intensității de curent. Durata determinării este de ordinul minutelor.

Archer, E. E. și Jeater, H. W. Analyst, 90, nr. 1 071, iun. 1965, p. 351—355.

Metodă de determinare a pirocatechinei. Metoda propusă pentru determinarea cantitativă a pirocatechinei într-un amestec de diferiți fenoli se bazează pe nitrozarea acesteia, cu formare de nitrozopirocatechină, de culoare galbenă, care, printr-o transpoziție în prezență de KOH sau NaOH în forma chinoidă, dă o coloratie vișinie intensă. Spre deosebire de pirocatechină, ceilalți fenoli dau în aceste condiții produși fie slab colorați în galben (fenoli monohidroxilici), fie de culoare cafenie (fenoli bihidroxilici).
Realizarea practică a metodei se bazează pe prelucrarea unei probe de analizat în două eprubete colorimetrice pentru obținerea nitrozoderivatului de culoare vișinie (această coloratie se menține pînă la diluții foarte mari — sub 0,1%), tratarea uneia dintre soluțiile din cele două eprubete cu o soluție de fericianură de potasiu, pînă la dispariția culorii vișinii, și adăugarea, dintr-o microbiuretă a unei soluții-standard de nitrozopirocatechină pînă la obținerea aceleiași nuanțe ca în prima eprubetă. Durata unei astfel de analize este de 20—25 min.

Maslennikov, A. S. Porivaeva, G. N. J. Prikl. Him., 38, nr. 6, iun. 1965, p. 1 327—1 331.

Căi pentru analize Röntgen structurale automatizate. Partea 1. **Automatizarea măsurărilor.** Se descriu principiile după care se pot construi difractometre cu contoare pentru analiza Röntgen a cristalelor. Cu ajutorul acestor instrumente (difractometru de pulberi cu calculator analogic inclus în aparat; aparate tip Weissenberg, difractometre liniare cu programare cu benzi perforate sau asemănător; difractometre cu dispozitive Euler cu calculator digital legat de aparat și cu autocontrol), timpul pentru măsurarea unui cristal al unei molecule organice (cîteva mii de intensități) este redus de la cîteva luni (procedeul fotografic) la cîteva zile. Față de alte metode de măsurare automatizate, fizico-chimice (analiza în infraroșu, cromatografia de gaze, analiza de aminoacizi), apar diferențe în digitalizarea problemei de măsurare și în structura logică relativ complicată a programului de măsurare.

Hoppe, W. Angew. Chem., 77, nr. 11, iun. 1965, p. 484—492.

Determinarea hidrocarburilor C_1—C_4 ca microimpurități în etilenă. Cu ajutorul unui cromatograf XT-2M cu detector de ionizare cu flacără și cu două coloane (prima de 3 m și diametrul de 4 mm, umplutură oxid de aluminiu A—1 0,25—0,5 mm cu 8% $NaHCO_3$, a doua coloană de 2 m, cu umplutură de cărămidă refractară) se determină hidrocarburile C_1—C_4 prezente în etilenă. Prima coloană lucrează cu temperatură programată, a doua la temperatura ambiantă. Drept gaz purtător se folosește azot sau heliu, la debit de 20—22 cm^3/min și presiune de ieșire de 0,8 at. Se dau timpii de retenție pentru hidrocarburile C_1—C_4; se determină, cu bune rezultate, pînă la 0,3 p.p.m. pentru impuritățile dinaintea etilenei (metan, etan) și 0,5—1 p.p.m. pentru cele de după etilenă (acetilenă, butene, butadienă).

Alexeeva, A. V., Golbert, K. A. și Fomina, A. I. Neftehimiia, 5, nr. 3, iun. 1965, p. 449—452.

O metodă simplă pentru analiza unor serii omologe de alcooli, folosind cromatografia de gaze. Se propune o metodă de analiză cantitativă a unor amestecuri de alcooli, care, avînd puncte de fierbere ridicate, pot fi cu greu analizate prin cromatografie de gaze. De aceea, amestecul de alcooli este acetilat cu cetenă gazoasă, generată din acetonă. Amestecul de acetați obținut este apoi imediat analizat prin cromatografie de gaze.
Exactitatea metodei este cu totul satisfăcătoare.

Sato, M., Miyake, H., Mitooka, M. și Asano, K. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, nr. 6, iun. 1965, p. 884—887.

Analiza amestecurilor conținînd izomerii diizopropilbenzenului și 1,1,3-trimetilindan prin cromatografie de gaze

Vlodaveț, M. L., Golbert, K. A., Tokareva, F. A., Skuriat, E. N. și Rodionov, A. A. Neftehimiia, 5, nr. 3, iun. 1965, p. 445—448.

Traductor de temperatură pentru studii termogravimetrice

Schinzlein, G. C., Brewer, J. și Fisher, D. F. Rev. Sci. Instr., 36, nr. 5, mai 1965 p. 591—594.

Ştiri din întreprinderi

Volumul producţiei Combinatului chimic — Tîrnăveni a crescut în anul 1964 de 2,06 ori faţă de 1959; în 1965, creşterea va fi de 2,3 ori. Această creştere a permis ca în numai 19 zile din acest an să se realizeze o producţie globală valoric egală cu cea a întregului an 1938.

În ultimii ani, la acest combinat a fost construit un nou cuptor de carbid, care a asigurat dublarea producţiei; s-a mărit de 3 ori capacitatea de producţie a instalaţiei de bicromat de sodiu, produs din care circa 40% sînt destinate exportului; au fost modernizate cuptoarele 1 şi 2 de carbid. La secţia de clorosodice a fost înlocuit complet vechiul proces de fabricaţie a clorului lichid, a hipocloritului de sodiu şi a acidului clorhidric. Totodată, au fost organizate fazele de fabricaţie la instalaţia de acid sulfuric, ceea ce a contribuit la mărirea capacităţii de producţie cu peste 70% şi la instalaţia de producere a materialelor plastice, a cărei capacitate de producţie a crescut de asemenea de 2,5 ori.

O mare atenţie s-a dat ridicării calităţii produselor destinate exportului. Litrajul mediu de acetilenă a atins 282,8 l acetilenă/kg carbid; se produce bicromat de sodiu uscat, cu un conţinut scăzut de impurităţi; întreaga producţie de sodă caustică topită este de calitate superioară; 75% din producţia de plăci de faianţă sînt de calitatea I.

Produsele combinatului se exportă în peste 20 de ţări din Europa, Asia, Africa şi America Latină.

★

La Fabrica de antibiotice din Iaşi s-a terminat montajul instalaţiei pentru fabricarea a două noi produse: delta-cortizon şi delta-hidrocortizon. Instalaţia va produce anual 35 kg hormoni steroizi.

Cu aceste două noi produse, numărul produselor fabricate trece de 50.

★

La Uzina de aluminiu — Slatina se produc şarje de aluminiu purtînd emblema «ALROM» (aluminiu românesc). Dotată cu utilaje complexe, de înaltă tehnicitate, realizată după proiectul furnizat de o firmă franceză, uzina de la Slatina va produce în prima etapă 50 000 t aluminiu şi aliaje. Cea mai mare parte a producţiei va fi folosită în industria constructoare de maşini, în industria electrotehnică, în construcţii edilitare, precum şi în industria bunurilor de larg consum. Uzina este înzestrată cu peste 10 000 de aparate de automatizare, de măsură şi de control; secţia de electroliză, principala secţie a uzinei, este în întregime automatizată. Uzina funcţionează cu un consum redus de materie primă, asigurînd o mare rentabilitate; fondurile de investiţii pentru construirea ei sînt planificate să fie recuperate în mai puţin de trei ani.

Prin intrarea în funcţiune a acestei mari unităţi industriale, Republica Socialistă România se înscrie printre cele 25 de ţări din lume producătoare de aluminiu.

Informaţii economice

Conform prevederilor, în anul 1970 industria chimică din R. P. Polonă va dispune de o capacitate de producţie de îngrăşăminte chimice de 3 mil. t elemente nutritive, ceea ce va permite un consum mediu anual de 2,2 t/ha.

Pentru realizarea acestor capacităţi, în perioada 1966—1970 se prevăd investiţii în valoare de 8,5 miliarde zloţi. Producţia de îngrăşăminte azotoase, alcătuită în principal din azotat de amoniu, uree şi amoniac, va atinge în anul 1970 un nivel de producţie de 10 000 t/zi, ceea ce reprezintă o producţie-marfă anuală de circa 3,3 mil. t.

În lumina acestei dezvoltări, în acest an se va pune în funcţiune la Pulawy o instalaţie de îngrăşăminte azotoase cu o capacitate de producţie de 500 000 t N/an, care va fi dublată pînă în anul 1968—1969. Capacitatea de producţie a acestui complex se prevede a atinge în anul 1970 2 mil. t azot.

În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte fosfatice, în acest an se prevede un nivel de producţie de 360 000 t P_2O_5, care va creşte la 810 000 t/an în 1970. Pentru realizarea acestei creşteri, în afara măririi capacităţii de producţie a instalaţiilor existente se prevede construirea a două noi unităţi, care vor acoperi 40% din producţia anului 1970.

★

Un nou zăcămînt de sulf cu exploatare la zi a fost pus în exploatare în R. P. Polonă, la Piaseczno. Acest zăcămînt, împreună cu celelalte în exploatare, va livra rafinăriei de sulf de la Machow în acest an 3,2 mil. t sulf, ceea ce reprezintă un spor de 800 000 t în comparaţie cu anul 1964.

În acest an, în instalaţiile de la Machow se vor produce, peste nivelul producţiei din anul trecut, 100 000 t sulf rafinat, 200 000 t acid sulfuric şi 400 000 t superfosfat.

★

Producţia industriei chimice italiene a atins în anul 1964 o creştere de 9,6% în comparaţie cu anul 1963, ceea ce reprezintă o creştere importantă, dacă se compară cu indicele de creştere mediu al întregii industrii, pe aceeaşi perioadă, indice ce a fost de numai 0,5%. În anul 1964, majoritatea uzinelor chimice au lucrat la capacitatea nominală de producţie. În anul 1964, pentru prima dată exportul de produse chimice italiene a depăşit ca valoare importul de produse chimice.

★

În U.R.S.S. se va construi o uzină de policlorură de vinil cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an. Instalaţia va fi livrată de un grup de firme franceze. Procedeul de oxiclorurare a etilenei pentru fabricarea clorurii de vinil este aplicat, în afară de S.U.A., şi în Anglia şi în Japonia. În această ţară, la Tokuyama se construieşte o instalaţie cu o capacitate de producţie de 36 000 t/an clorură de vinil prin oxiclorurarea etilenei.

★

În R. P. Bulgaria, la Dolni Dabnik, se prevede construirea unei rafinării cu o capacitate de prelucrare de 1 mil. t ţiţei/an. Această rafinărie va fi pusă în funcţiune în anul 1968 şi va produce 250 000 t benzine t/an, 370 000 t motorină/an, 200 000 t păcură/an şi 28 000 t parafină/an.

În continuare se preconizează dezvoltarea acestei rafinării prin construirea unor instalaţii petrochimice care vor produce etilenă, acetaldehidă, acid acetic, butanol, acetat de etil, glicerină şi octanol.

★

Studiile efectuate în India cu privire la efectul insectelor asupra recoltelor au dus la concluzia că anual 15% din totalul recoltei sînt distruse de către acestea. Ca urmare, s-a hotărît construirea unei uzine, cu licenţe Bayer, pentru fabricarea de insecticide, produse auxiliare pentru industria cauciucului şi produse intermediare pentru industria de me-

dicamente. Profilul noii uzine, care urmează a se construi la Kolshet, cuprinde 450 t paration/an şi alte insecticide organo-fosforice, precum şi 1 900 t produse auxiliare/an pentru industria cauciucului şi industria de medicamente.

★

În Ucraina se va construi o uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 400 000 t/an, care urmează a fi livrată de un grup de firme franceze. Valoarea livrării este de 120 mil. franci. O altă instalaţie recent contractată din Franţa, pentru granularea negrului de fum, cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an, urmează să fie pusă în funcţiune în 1967. De asemenea s-a mai contractat şi o instalaţie pentru concentrarea sodei caustice.

★

În India se prevede construirea unui complex petrochimic la Koyali, cu următorul profil de producţie:

— o instalaţie de cracare cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an, care va produce 75 000 t etilenă/an şi 25 000 t propilenă/an;

— o instalaţie de electroliză a sării;

— o instalaţie de polietilenă;

— o instalaţie pentru separarea fracţiunilor aromatice.

Producţia de etilenă va fi utilizată, în afară de polietilenă, la fabricarea a 10 000 t acetat de vinil/an, 20 000 t policlorură de vinil/an şi 30 000 t etilbenzen/an. Propilena va deservi o instalaţie de 16 000 t acrilonitril/an.

Instalaţia de electroliză, cu o capacitate de producţie de circa 60 000 t clor/an, va deservi instalaţia de fabricare a clorurii de vinil menţionată anterior şi va servi la fabricarea a 5 000 t DDT/an, 10 000 t insecticide clorurate/an, 10 000 t dizolvanţi cloruraţi/an şi a unor mici cantităţi de ierbicide.

★

Conform prevederilor planului, producţia globală industrială a R.S. Cehoslovace va creşte în acest an cu 5,5%, în comparaţie cu anul 1964. În aceeaşi perioadă producţia industriei chimice va creşte pe ansamblu cu 7,3%.

Pe sectoare, creşterile de producţie, la cîteva produse principale, în anul 1965, în comparaţie cu anul 1964, sînt următoarele:

— policlorură de vinil 250%;

— polistiren şi copolimeri 400%;

— fenol 54%;

— îngrăşăminte azotoase 44%;

— uree 100%;

— cauciuc sintetic 100%;

— fibre poliamidice 63%.

★

În acest an, producţia de detergenţi a R. P. Bulgaria, care este profilată în principal pe dodecilbenzen şi alcooli graşi, va atinge 4 000 t, cu prevederi de creştere la 6 000 t în anul 1970.

Prin dezvoltarea acestei producţii se apreciază că, începînd din anul 1968, necesarul intern de detergenţi va fi acoperit prin producţia proprie, renunţîndu-se astfel la importul practicat pînă acum.

★

În Suedia, la Helsingoborg, se construieşte o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 175 000t/an. Această instalaţie foloseşte un nou procedeu de prăjire, care permite, paralel cu obţinerea unui bioxid de sulf concentrat, obţinerea unui oxid de fier de puritate mare, cu un conţinut ridicat de magnetită. Ca materie primă se foloseşte un concentrat de pirită fin măcinată, care este prăjită într-un cuptor cu pat fluidizat, cu o suprafaţă de prăjire de 40 m².

★

În R. F. Germană, la Marl, firma Hülls construieşte o instalaţie de oxosinteză cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, pornind de la propilenă. Necesarul de propilenă al acestei uzine, de ordinul a 60 000—70 000 t/an, va fi asigurat de o instalaţie de cracare a petrolului, care se construieşte la circa 30 km distanţă şi care va dispune de o producţie de 90 000 t propilenă/an. Noua instalaţie de oxosinteză, care va fi pusă în funcţiune în anul 1967, va produce în principal butanol şi 2-etilhexanol, care sînt folosite ca dizolvanţi sau ca materii prime pentru fabricarea plastifianţilor folosiţi în industria materialelor plastice şi în industria produselor peliculogene.

★

Preţul internaţional al bismutului, care s-a menţinut un număr relativ mare de ani constant, a cunoscut în ultimul an o creştere de aproape 80%, datorită cerinţelor mereu crescînde pentru acest metal. Pînă în anul 1939, bismutul cunoştea ca principal consumator industria de medicamente. În timpul celui de-al doilea război mondial, bismutul a început să fie din ce în ce mai larg folosit la confecţionarea aliajelor uşoare şi de antifricţiune. De asemenea, cantităţi crescînde de bismut încep să fie utilizate la fabricarea aliajelor uşor fuzibile.

Producţia mondială de bismut, estimată în anul 1964 la circa 3 131 t, este asigurată de un număr relativ redus de ţări producătoare, din care Peru deţine primul loc, cu 742 t, urmat de Mexic şi Japonia. Această din urmă ţară, care pînă în ultimii ani era exportatoare, a devenit importatoare, pentru a-şi acoperi consumul intern mereu în creştere.

Un consumator nou de bismut sub formă de fosfat dublu de bismut şi molibden este fabricaţia acrilonitrilului din propilenă şi amoniac, la care sarea menţionată este folosită drept catalizator. Se estimează că extinderea rapidă a acestui procedeu va duce la o creştere continuă a cerinţelor de bismut, industria de sinteză organică tinzînd astfel să devină un consumator din ce în ce mai important.

★

În U.R.S.S. se construieşte o instalaţie pentru fracţionarea gazelor naturale, în întregime automatizată. Dispozitivele electronice de calcul şi de reglare sînt livrate de o firmă italiană.

Aparatele de măsură constau dintr-o serie de cromatografe care stabilesc compoziţia chimică a gazelor în nouă puncte ale instalaţiei. În afară de acestea, alte aparate de măsură şi control sînt montate în 225 de puncte ale instalaţiei. Aparatul electronic de calcul, care primeşte informaţii de la aparatele de măsură menţionate, calculează cea mai economică condiţie de funcţionare a instalaţiei şi reglează în consecinţă întreaga instalaţie. În afară de aceasta instalaţia este prevăzută cu aparate de măsură vizuale, cu înregistrare şi cu semnalizări de alarmă.

★

În Olanda, firma Esso construieşte o uzină de amoniac cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an, care va fi pusă în funcţiune în anul 1968. Ca materie primă vor fi folosite gazele naturale, precum şi gazele de rafinărie de la rafinăria din Rotterdam. O parte din producţia de amoniac va fi transformată în uree, care va fi exportată pentru a fi utilizată ca îngrăşămînt, iar o parte din producţie va fi livrată ca atare.

Investiţiile pentru o instalaţie de electroliză cu o capacitate de electroliză de 30 000 t/an sînt estimate la circa 7,5 mil. dolari, în timp ce pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 200 000 t clor/an, instalaţiile necesare sînt estimate la 20 mil. dolari. Zestrea de mercur a instalaţiilor variază în funcţie de tipul de celule folosit. Astfel, la o instalaţie cu o capacitate de producţie de 30 000 t clor/an, folosind celule Kureha, zestrea de mercur este de 40 t, în timp ce la alte tipuri de celule, la o aceeaşi capacitate de producţie, aceasta creşte pînă la 80 t. Pierderile de mercur variază de asemenea de la un tip de celule la altul, între 0,25 şi 0,45 kg/t clor. Consumul de energie variază între 3 250 şi 3 600 kWh/t clor, iar consumul de anod de grafit variază între 1,5 şi 2,5 kg/t clor.

★

În R.P.D. Coreană se construieşte o uzină pentru fabricarea ureei cu o capacitate de producţie de 82 500 t/an. Instalaţia va fi livrată şi montată de o firmă olandeză în termen de 26 de luni de la contractare.

★

Pe plan mondial, producţia de clor electrolitic este apreciată la 10 mil. t/an, la care se mai adaugă o cantitate de clor suplimentară, estimată la circa 1 mil. t, care se recuperează din industria dizolvanţilor cloruraţi şi cea a materialelor plastice. Se consideră că în următorii cinci ani producţia mondială de clor va creşte în medie cu 10%/an, indici de creştere mai mari decît valoarea medie, fiind prevăzuţi pentru Europa şi Japonia, şi indici de creştere mai mici pentru S.U.A. În continuare, în perspectivă se estimează că excedentul

de hidroxid de sodiu va putea constitui o frînă în dezvoltarea producţiei de clor.

Întreaga producţie de clor este realizată practic prin două tipuri de celule, celulele cu diafragmă, mai larg răspîndite în S.U.A., şi celulele cu mercur, mai larg răspîndite în Europa.

În perspectivă se apreciază că celulele cu mercur vor cunoaşte o extindere mai mare decît cele cu diafragmă, datorită următoarelor motive:

— se obţine o soluţie mai pură şi mai concentrată de hidroxid de sodiu;

— celulele cu diafragmă au atins în prezent parametrii maximi ce nu se întrevăd a putea fi depăşiţi în viitorul apropiat decît doar prin introducerea anozilor de titan platinat, care pînă în prezent nu au ajuns la stadiul de a putea fi utilizaţi pe scară industrială.

★

Producţia globală de materiale plastice a Uniunii Sovietice s-a cifrat în anul 1964 la 720 000 t. În acest fel, U.R.S.S. este unul dintre principalii producători europeni de materiale plastice.

Pe sortimente, producţia respectivă se clasifică astfel:

— aminoplaste, 22%;
— răşini fenolice, 20%;
— polimeri vinilici, 18%;
— poliesteri, 11%;
— derivaţi ai celulozei, 8%;
— poliolefine, 7%;
— stiren, 5%;
— diverse, 9%.

De asemenea, în cursul anului 1964 s-au produs în U.R.S.S. 361 000 t fibre sintetice.

★

Producţia de îngrăşăminte chimice a Greciei se cifrează pentru anul 1964 la 74 000 t îngrăşăminte azotoase şi 63 000 t îngrăşăminte fosfatice. În următorii doi ani, industria greacă va produce 250 000 t sulfat de amoniu/an.

Actualmente, 65% din terenurile cultivabile sînt tratate cu îngrăşăminte chimice. Pentru acoperirea necesarului de îngrăşăminte pentru campania agricolă 1965—1966 s-au emis autorizaţii de import în valoare pe 6 mil. dolari.

★

Producţia mondială de detergenţi sintetici este în creştere. Producţia anului 1964 este cu 72% superioară producţiei realizate în anul 1957. Din totalul produselor de spălat, 37% sînt detergenţi sintetici.

★

Firma britanică I.C.I. construieşte în nordul Angliei două uzine pentru fabricarea clorurii de vinil (monomer). Construcţia noilor uzine, care vor intra în funcţiune în anul 1967, necesită o investiţie de 14 mil. lire sterline.

Noile uzine vor folosi ca materie primă etilena, pe baza unui procedeu nou brevetat în Anglia, procedeu mult mai economic decît cel folosit actualmente şi care se bazează pe prelucrarea acetilenei obţinute din carbură de calciu.

Etilena necesară noilor uzine va fi produsă în complexul industrial de la Wilton şi va fi livrată direct prin conducte cu diametrul de 15—20 cm.

★

Firma Montecatini construieşte la Castellanza (Italia) o uzină de alcool metilic sintetic cu o capacitate de 100 000 t/an.

Alcoolul metilic va servi ca materie primă pentru fabricarea formaldehidei. În cadrul complexului chimic de la Castellanza se vor produce 200 000 t formaldehidă/an.

★

Producţia mondială de seminţe de ricin s-a ridicat în anul 1964 la 741 000 t, cu 10% mai mult decît în anul 1963 şi cu 33% mai mult decît media anilor 1955—1959.

Sporul principal al producţiei de ricin provine din America de Sud, respectiv din Brazilia. În anul 1964, producţia braziliană de ricin a atins 300 000 t, faţă de 230 000 t în anul 1963. Principalele ţări producătoare de ricin din Asia au fost în anul 1964 India (110 890 t) şi Tailanda (50 000 t).

Un aspect de la Combinatul petrochimic — Brazi.

PROCEDEE NOI INDUSTRIALIZATE ÎN CURSUL ANULUI 1965

DENUMIREA PRODUSULUI — PROCEDEUL

PRODUSE ANORGANICE

Oxid de beriliu. Extracţia sulfatului de beriliu din nămoluri sau minereuri sărace cu ajutorul unui agent de chelatare organo-fosforic dizolvat în lampant. Extractul obţinut este tratat cu o soluţie alcalină.

Acid fluosilicic. Se recuperează din amestecul de acid fluosilicic şi vapori de apă care rezultă la concentrarea acidului fosforic obţinut prin procedeul umed, cu ajutorul unei soluţii de 15% acid fluosilicic, care absoarbe compuşii de fluor degajaţi.

Hidrogen purificat. Din hidrogenul rezidual conţinînd 50% H_2 se obţine un hidrogen cu o puritate de 99,99% prin difuzarea acestuia printr-un film de paladiu.

Tripolifosfat de sodiu. Procedeul foloseşte trimetafosfatul de sodiu ca precursor pentru tripolifosfat. Procedeul permite utilizarea unor mase de reacţie mai concentrate, care uşurează apoi uscarea.

Trioxid de sulf. Se recuperează din bioxidul de sulf aflat în gazele reziduale ale instalaţiilor de acid sulfuric, în vederea reducerii concentraţiei de SO_2 în atmosferă prin trecerea acestora prin două sau trei straturi de catalizatori granulaţi.

Acid sulfuric. Procedeu de dublu contact, prin care gazele conţinînd bioxid de sulf trec de două ori prin sobele de contact, între acestea avînd loc o absorbţie a trioxidului de sulf rezultat la prima oxidare. Se reduce conţinutul în SO_2 al gazelor reziduale la 1/7—1/10 faţă de procedeele convenţionale.

Aluminiu. Purificare la 99,95—99,99% prin cristalizare fracţionată continuă, cu agitare puternică. 90% din fierul, cuprul şi siliciul conţinute în aluminiul brut se separă prin acest procedeu.

Cupru. Reducerea cuprului din cimenturi de cupru cu hidrogen sub presiune. Procedeul rentabilizează instalaţiile de capacităţi mici, eliminînd totodată nocivităţile ce se degajă în atmosferă în cazul procedeelor uzuale.

Cupru. Minereuri conţinînd 0,85% cupru şi 0,025% molibden sînt tratate cu apă oxigenată şi acid sulfuric. Procedeul implică mai puţine dificultăţi datorită coroziunii decît procedeul cu hipoclorit.

Mercur. Purificare prin spălarea mercurului, într-o coloană de sticlă umplută cu inele Raschig confecţionate din oţel inoxidabil, cu o soluţie de acid azotic — azotat mercuric.

Vanadiu. Extracţia din cenuşi petroliere, prin tratarea acestora cu acid sulfuric şi separarea filtratului. Din filtrat vanadiul este oxidat cu clorat de sodiu şi precipitat cu amoniac. Pentaoxidul de vanadiu rezultat este uscat şi calcinat.

PRODUSE ORGANICE

Acid acetic. Prin oxidarea directă a metanolului în prezenţă de catalizatori, fără să mai treacă prin faza intermediară de acetaldehidă. Preţul de cost se reduce cu 40% faţă de procedeele convenţionale.

Acrilonitril. Prin reacţia dintre propilenă brută, amoniac şi aer, în prezenţă de catalizatori pe bază de molibdat de bismut şi vanadiu. Masa de reacţie este neutralizată cu acid sulfuric, spălată cu apă şi purificată prin distilare.

Eteri alchilvinilici. Prin reacţia directă a etilenei cu alcooli, în prezenţa unor noi catalizatori.

Acid tereftalic. Prin oxidarea toluenului cu aer în prezenţa unor săruri organice de cobalt drept catalizatori, cu formare de acid benzoic, care este apoi trecut în benzoat de potasiu. Acesta este trecut în tereftalat de potasiu, care cu acid sulfuric trece în acid liber.

Tetraetil—şi tetrametil de plumb. Procedeul electrolitic semicontinuu bazat pe ionizarea de halogenuri organomagneziene în dizolvanţi organici în prezenţa unui anod de plumb consumabil.

Acetilenă. Prin cracarea metanului într-un reactor construit pe baza cineticii procesului de cracare, obţinîndu-se acetilena la un preţ de cost comparabil cu al etilenei. Procedeul este pilotat de cinci firme japoneze.

Antidetonanţi. Izodecilortofosfatul de nichel în adaos de 2—3 p.p.m. în benzine îmbunătăţeşte proprietăţile antidetonante ale acestora.

Etilenă. Procedeu sovietic de oxidare parţială realizat în unităţile existente de cracare termică, duce la obţinerea etilenei la un preţ de cost cu 17% mai redus decît prin procedeele uzuale.

PRODUSE MACROMOLECULARE

Dimerul acrilonitrilului. Prin dimerizarea catalitică a acrilonitrilului se obţine un produs care va înlocui acrilonitrilul şi acetonitrilul într-o serie de copolimeri.

Cloropren. Prin clorurarea, izomerizarea şi dehidroclorurarea butanului, butenei sau butadienei. Procedeul este mai uşor de controlat decît cel care porneşte de la acetilenă.

Copolimer etilenbutadienă. Prin folosirea unor mici cantităţi de butadienă la polimerizarea etilenei se obţin polimeri vulcanizabili cu sulf.

Polibutadienă. Prin polimerizarea în două trepte a butadienei folosind în prima treaptă catalizator de tip Ziegler, şi în a doua un cocatalizator care schimbă mecanismul polimerizării în polimerizare cationică.

Polistiren. Prin polimerizarea stirenului la temperatura azotului lichid prin iradiere cu laser. Prin aducerea masei la temperatura camerei precipită polistirenul.

Polisulfone. Se obţin prin legarea difenilsulfonei cu ajutorul unei grupe eterice la izopropiliden. Polimerii obţinuţi au o mare stabilitate termică.

Fibre de politetrafluoretilenă. Prin filarea în emulsie a tetrafluoretilenei.

Clorură de vinil monomer. Prin oxiclorurarea etilenei cu randamente mari.

Cărţi noi

POPA, C. şi DRIMUŞ, R.

Chimia produselor fitofarmaceutice
Bucureşti, Editura tehnică, 1965, 426 p., 49 tabele, format 235 × 165 mm

Dezvoltarea deosebită a utilizării produselor fitofarmaceutice în agricultura noastră a necesitat crearea unei industrii proprii pentru fabricarea acestora şi o perseverentă muncă de cercetare în acest domeniu. Folosirea produselor fitofarmaceutice presupune studii laborioase în diverse direcţii, şi anume: fabricarea substanţelor active, condiţionarea acestora, transportul şi conservarea lor, modul de aplicare, precum şi influenţa reziduurilor toxice în produsele alimentare. Problemele care se ridică nu sînt simple şi, datorită faptului că stabilirea eficacităţii şi toxicităţii unui produs depinde de mulţi factori externi, uneori cu caracter local, munca de cercetare în acest domeniu devine şi mai dificilă, necesitînd ani îndelungaţi de studii pînă se trag concluziile definitive.

Privind astfel problema, prima carte de la noi consacrată produselor fitofarmaceutice avea sarcini grele de îndeplinit. Toate direcţiile de studiu arătate trebuiau acoperite, iar rezultatele numeroaselor lucrări făcute în acest scop în ţară şi în străinătate trebuiau să fie îmbinate armonios, pentru a asigura cadrelor tehnice de resort din industria chimică şi din agricultură un material de bază. Autorii s-au străduit să îndeplinească această muncă grea, iar faptul că nu au reuşit să facă faţă întrutotul acestor sarcini se datoreşte motivelor editoriale, aşa cum au arătat chiar ei în prefaţă.

Împărţită în şase părţi, după principalele grupe de produse folosite în combaterea dăunătorilor în agricultură, cartea cuprinde: insecticide, ierbicide, fungicide, rodenticide, acaricide şi insectifuge, primele trei clase ocupînd peste 70% din volumul lucrării. Dezvoltarea acestora este pe deplin justificată de importanţa lor în combaterea celor mai frecvenţi dăunători. Prezentarea fiecărui produs este făcută foarte sistematic. Se arată structura sa, sinteza acestuia, proprietăţile fizico-chimice, modul în care apare ca produs condiţionat, domeniul în care este indicat a fi aplicat şi toxicitatea produsului. Modul de prezentare este unitar şi se distinge prin claritate.

Ar fi fost bine ca în obiectivul autorilor să fi fost cuprinse şi tehnologia fabricării produselor fitofarmaceutice, metodele de condiţionare şi cele de aplicare; aceste aspecte tehnologice ar fi fost utile atît pentru producători cît şi pentru consumatori. Se recomandă ca ele să fie cuprinse într-o formă cît mai amplă într-o ediţie viitoare a lucrării.

Bogatul material documentar existent a fost selecţionat pentru a se putea dezvolta, în limita spaţiului disponibil, produsele mai importante, dîndu-se precădere celor fabricate în ţară sau care sînt în perspectivă a se fabrica la noi. Ca urmare nu au putut fi cuprinse în egală măsură toate aspectele. Astfel, în ceea ce priveşte condiţionarea, se dau numai indicaţii, iar în ceea ce priveşte eficacitatea, numai unele date principale din imensul material consacrat acestui scop. Tot aşa, datele privind toxicitatea acestor produse au un caracter mai mult orientativ.

Lucrarea apărută are meritul de a cuprinde elementele esenţiale legate de protecţia chimică a plantelor, fiind un îndrumar preţios pentru cei ce cercetează, produc şi folosesc produsele fitofarmaceutice în agricultură.

STERN, V. Y.

The gas-phase oxidation of hidrocarbons
(Oxidarea în fază gazoasă a hidrocarburilor)
Oxford London, Pergamon Press, 1964, 710 p., 233 fig., 88 tabele

Cartea este consacrată problemelor teoretice ale oxidării hidrocarburilor în fază gazoasă, urmărind să cuprindă bogatul material de cercetare referitor la această problemă. Nu au fost cuprinse aspectele oxidării rapide, care are loc în procesul de combustie a hidrocarburilor, ci numai procesele legate de oxidarea dirijată, între 200 şi 600°C, pentru a se obţine produse valoroase.

Materialul a fost sistematizat după cele trei perioade principale de studiu în acest domeniu: prima perioadă cuprinzînd lucrările din primele două decenii ale secolului nostru, caracterizate prin identificarea produselor intermediare şi a celor finale în procesul de oxidare, a doua perioadă, durînd un deceniu şi jumătate, caracterizată prin dezvoltarea teoriei reacţiilor în lanţ în aceste procese, şi ultima perioadă, care durează de trei decenii şi care are ca specific studiul reacţiei prin radicali şi mecanismul după schema radical-lanţ. Toate cercetările efectuate pentru stabilirea fiecărui mecanism sînt analizate critic, reliefîndu-se totodată condiţiile de dezvoltare a reacţiilor secundare.

Pe baza datelor teoretice expuse se studiază oxidarea metanului, factorii care influenţează viteza de reacţie şi apariţia produselor secundare, precum şi condiţiile de obţinere a aldehidei formice. O atenţie deosebită se dă studiului efectului structurii hidrocarburilor parafinice asupra reactivităţii la oxidare şi asupra mecanismului procesului. În acelaşi mod este studiată şi oxidarea hidrocarburilor olefinice, naftenice şi aromatice pentru a se obţine alcooli, aldehide, peroxizi etc.

Ultima parte a cărţii este consacrată oxidării parafinelor sub acţiunea radiaţiilor şi oxidării catalitice, subliniindu-se condiţiile de aplicare în practică.

* * *

Die Verunreinigung der Luft
(Impurificarea aerului),
Weinheim, Verlag Chemie, 1964, 478 p., 22 fig,. 66 tabele

Lucrarea reprezintă o monografie care are ca obiectiv studiul cauzelor şi influenţei impurificării aerului, precum şi măsurile necesare pentru evitarea impurificării. Numeroasele date statistice reflectă măsura impurificării atmosferei de către combustibili şi diversele industrii chimice. O atenţie deosebită este acordată, de asemenea, gazelor răspîndite de anumite fabricaţii — oxizi de sulf, hidrogen sulfurat, oxizi de azot şi amoniac, aldehide etc.

Măsurile pentru evitarea impurificării aerului sînt indicate pe larg. Pentru fiecare categorie de surse — prafuri, gaze, fum, aerosoli — se prezintă aparatura necesară reţinerii lor, insistîndu-se, mai ales, asupra sistemelor de captare de mare eficacitate. Printre alte aspecte este studiată şi infectarea radioactivă a atmosferei, examinîndu-se şi măsurile pentru evitarea acesteia. Normele adoptate în diferite ţări pentru limitarea noxelor admise în atmosferă prezintă interes pentru cei interesaţi în aceste aspecte ale protecţiei muncii.

Revue roumaine de chimie

Tome 10, No. 4 Avril 1965

I. G. Murgulescu et E. I. Segal, Les coefficients préexponentiels des constantes de vitesse correspondant a l'ordre zéro pour les réactions endothermiques de décomposition en système solide-gaz

C. Liteanu, D. Macarovici et D. Sîrbu, La solubilité du sulfate de calcium ($CaSO_4 . 2H_2O$) dans des solutions d'acide azotique, azotate de calcium et acide phosphorique

I. Teoreanu, Zum Mechanismus der Bindemittelerhärtung

D. Răileanu and C. D. Nenitzescu, Synthesis of 5-hydroxyindoles. I. Derivatives of 2-phenyl-5-hydroxyindole

E. Angelescu et G. Nicolau, Recherches dans le domaine des composés d'insertion. V. Composés d'insertion en solution, formés par les acides biliaires

C. Liteanu und D. Cörmöş, Beiträge zum Problem der Äquivalenzpunktbestimmung. VII. Über die Präzision der Äquivalenzpunktbestimmung bei der physikalisch-chemischen linearen Titration mit Hilfe der analytischen Methode und der kleinsten Quadrate

M. Fiti, La radiolyse de l'acéthylène en solution. II. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène: l'influence des ions étrangers.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/17 013/1964.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRAK

COMBINATUL CHIMIC—FĂGĂRAȘ

OFERĂ SPRE VÎNZARE:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFIT DE SODIU

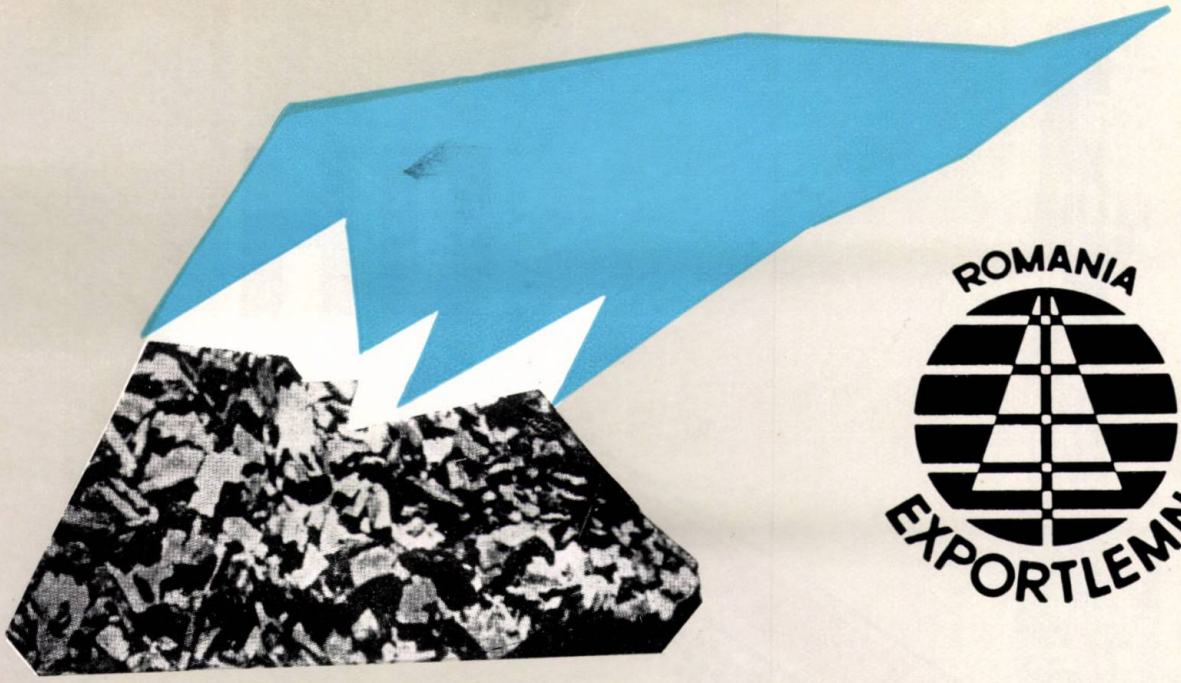
N.I. 2449/1962

Deșeu rezultat de la fabricarea fenolului, utilizat la fabricarea hîrtiei și celulozei

SULFAT DE AMONIU

STAS 931/1961

Utilizat la fabricarea medicamentelor, în industria alimentară, tăbăcărie etc.



ROMANIA
EXPORTLEMN

EXPORTLEMN·EXPORTLEM

EXPORTLEMN

EXPORTLEMN·EXPORTLEMN EXPORTLEMN

EXPORTLEMN

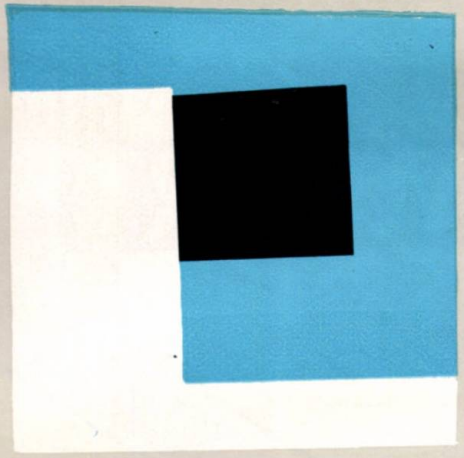
MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

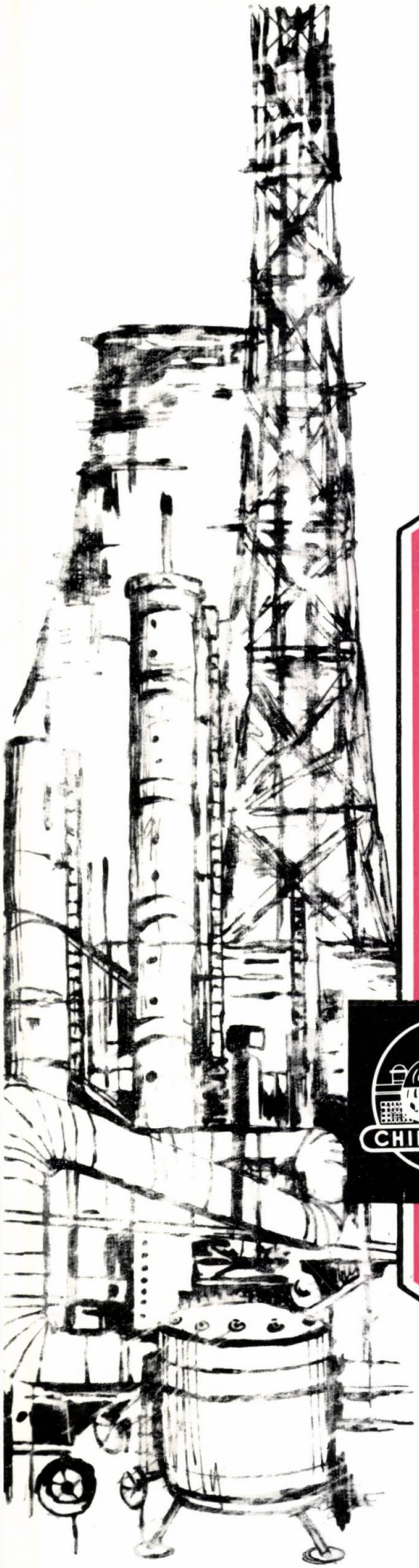
MINIMALE RÜCKSTÄNDE



Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an:

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN—BUKAREST ✦ 4, Piaţa Rosetti ✦ Postfach: 801 ✦ Telex: 362 und 363 ✦ Internationaler Fernruf 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN — Bukarest



OH

Phenol synthetique

FABRIQUÉ EN ROUMANIE

POINT DE FUSION: 39,5—41°C

LIVRÉ EN CITERNES OU FÛTS MÉTALLIQUES

Exportateur:

CHIMIMPORT

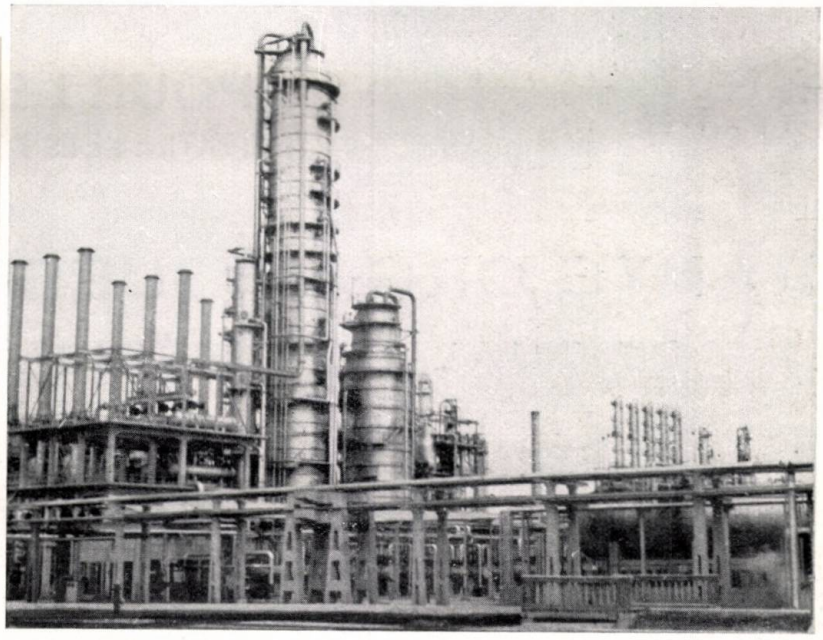
BUCAREST — ROUMANIE
10, Bd. Republicii B.P. 525
Télex: 184 et 185 — Téléphone: 16.06.36
Télégrammes: CHIMIMPORT — BUCAREST

INDUSTRIALEXPORT
BUCHAREST ROMANIA

FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Romanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process; draws up any designs required, ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and comissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Romanian specialists.

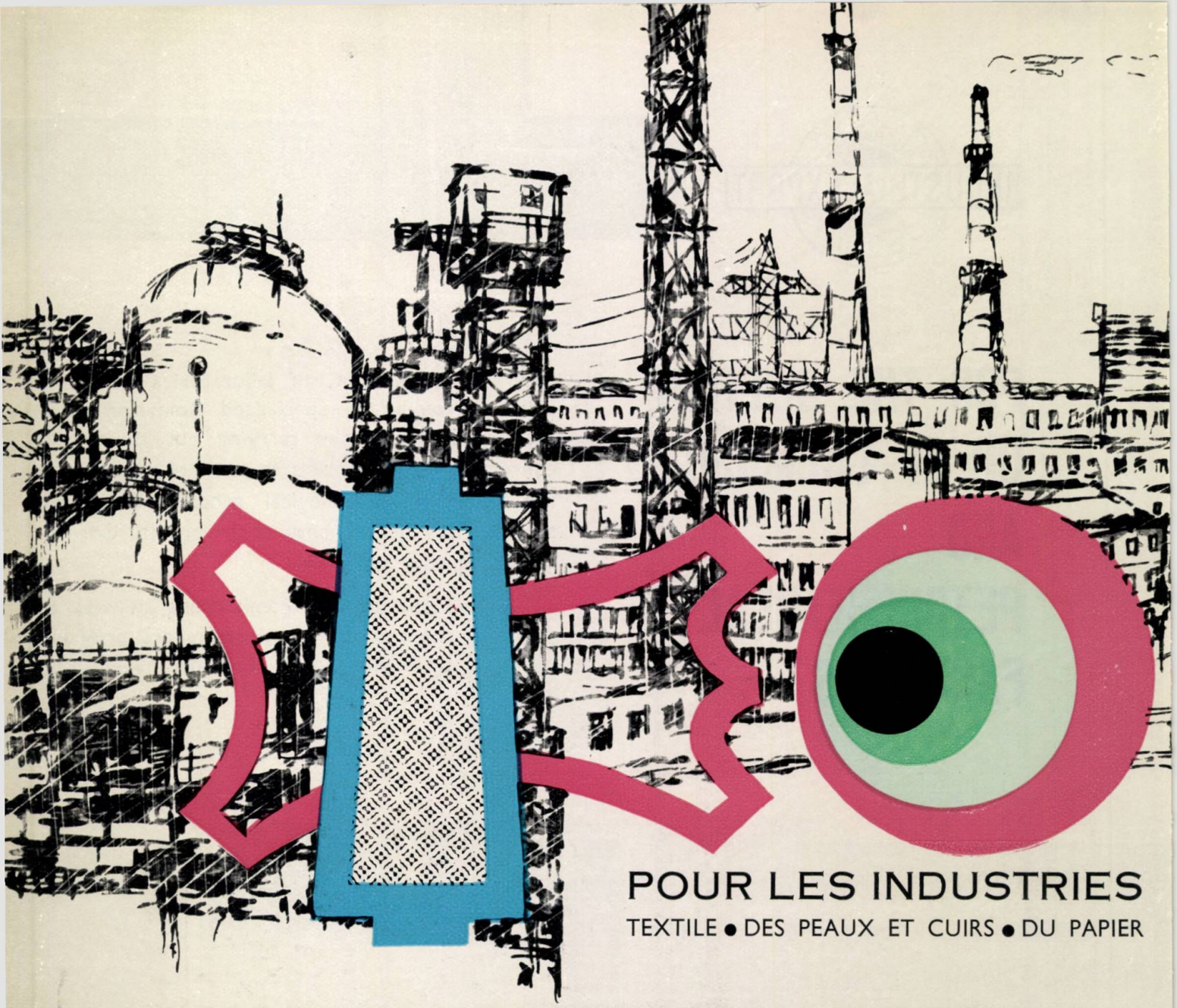


INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST ROMANIA

2, Gabriel Peri St.

Telex: 224: ◆ Telephone: 116



POUR LES INDUSTRIES

TEXTILE • DES PEAUX ET CUIRS • DU PAPIER

COLORANTS ORGANIQUES ROUMAINS

DE QUALITÉ SUPÉRIEURE

- COLORANTS DIRECTS
- COLORANTS DIRECTS DIAZOTABLES
- COLORANTS DIRECTS RESISTENTS À LA LUMIÈRE
- COLORANTS DE SOUFRE
- AZONAPHTOLS, AZOBASES, AZOSELS
- COLORANTS ACIDES
- COLORANTS ACIDES CHROMATABLES
- COLORANTS MI-LAINE
- COLORANTS BASIQUES
- COLORANTS POUR CUIRS
- COLORANTS DE DISPERSION
- COLORANTS POUR PAPIER
- INDULINES
- PIGMENTS

Exclusivités de l'exportation

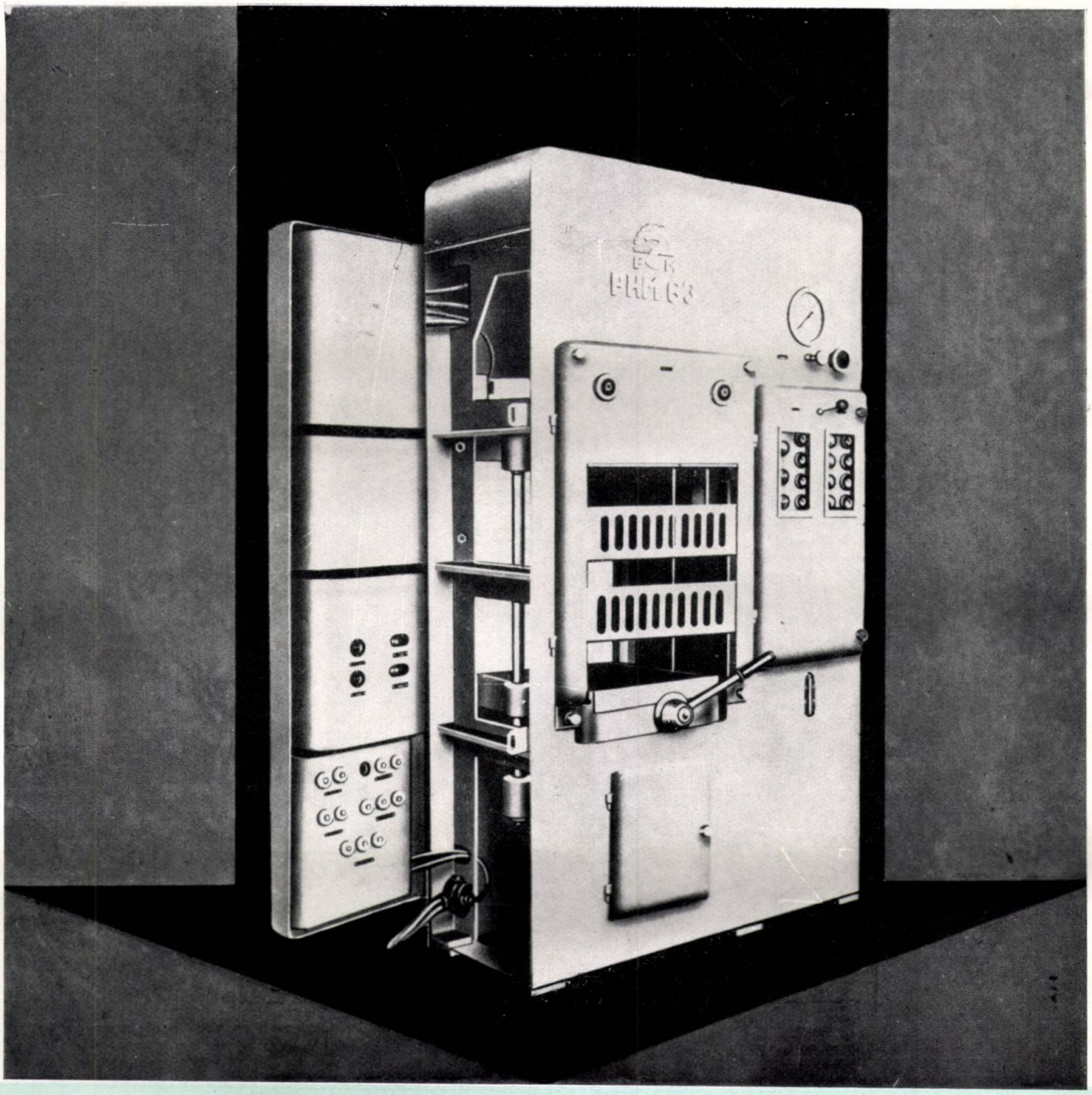
CHIMIMPORT

BUCAREST—ROUMANIE

10, Bd. Republicii B.P. 525

TÉL. 16.06.36 ✧ TÉLEX: 184 et 185

TÉLÉGR. « CHIMIMPORT » — BUCAREST



CALANDRE PENTRU CAUCIUC

POLIMEX vă recomandă o gamă întreagă de calandre de tipul WG și WSG pentru plastifierea, malaxarea și încălzirea cauciucului, precum și WT, WST pentru plastifierea și malaxarea materialelor plastice

CALANDRELE WC/WT 450
WSG/WST 550
WG/WT 650

prezintă o funcționare sigură datorită:

- tratamentului special și durității ridicate a cilindrilor
- puterii ridicate a motoarelor, prevăzute pentru prelucrarea amestecurilor de cauciuc și a materialelor plastice celor mai dificile
- sistemului de ungere automat centralizat
- deplasării cilindrului anterior prin sistem dublu
- aparatajului electric de calitate superioară închis într-o cutie de comandă separată

Pentru orice informații suplimentare, adresați-vă la Biroul Consilierului Comercial al R. P. Polone,

BUCUREȘTI — Bd. Aviatorilor 24

EXPORTATOR EXCLUSIV :

POLIMEX Întreprindere pentru importul și exportul de mașini, VARȘOVIA Czackiego 7/9 — POLONIA
Telefon: 269491 ✦ Telex: 81271, 81274 ✦ Telegrame: POLIMEX WARSZAWA

nünchritzer silikone

SILICONII FABRICAȚI LA NÜNCHRITZ POSEDĂ PROPRIETĂȚI REMARCABILE

Cele peste 100 de produse au aplicaţii variate în numeroase ramuri ale industriei şi ştiinţei moderne

- ULEIURI SILICONICE
- GRĂSIMI SILICONICE
- EMULSII DE ULEIURI SILICONICE
- CAUCIUC SILICONIC
- LACURI SILICONICE
- VOPSELE SILICONICE
- LUBRIFIANȚI SILICONICI
- ANTISPUMANȚI SILICONICI
- AGENȚI DE HIDROLIZARE SILICONICI

ALTE PRODUSE DIN SORTIMENTUL UZINEI NOASTRE:

- SILICAT DE ETIL 40
- METILDICLORSILAN
- TRICLORSILAN
- TETRACLORURĂ DE SILICIU
- BROMBENZEN
- ACID BROMHIDRIC TEHNIC

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ ✦ 8401 Nünchritz 2, über Riesa
✦ Republica Democrată Germană

Telefon: Glaubitz Kreis Riesa 291 ✧ Adresa telegrafică: Grundchemie Riesa-Nünchritz
Telex: Nünchritzchem 0 19 88 23

INFORMAȚII PENTRU EXPORT PRIN: Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie, 102 Berlin 2, Postfach 1505, Republica Democrată Germană

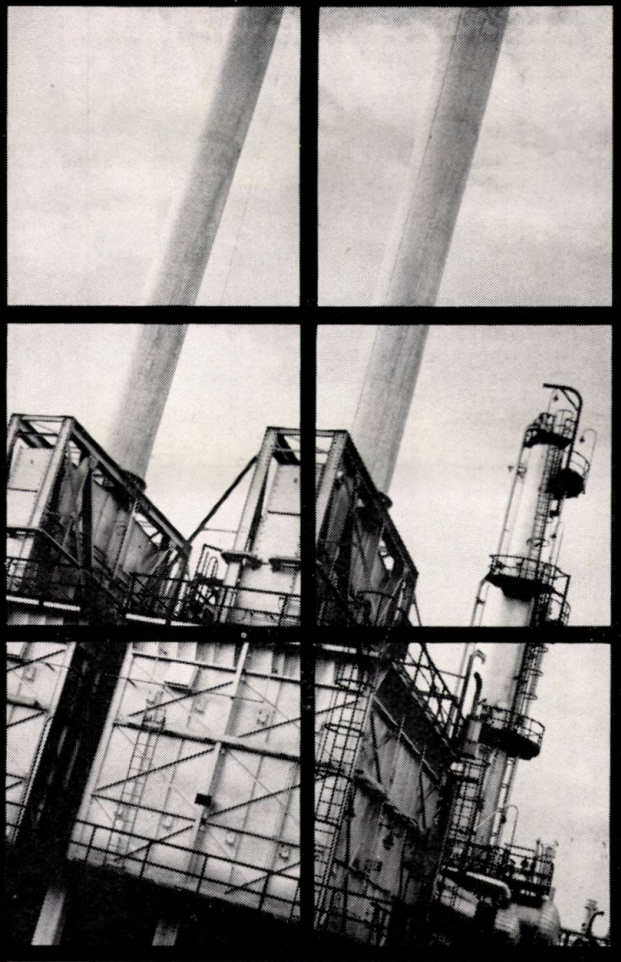
La Tîrgul din Leipzig: Tîrgul de produse tehnice, Hala 16 și Dresdner Hof, etajul 3

gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE



AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impuritati : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă ($C_2 H_2$ = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din producţia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

L'AIR LIQUIDE

DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES

57, AV. CARNOT, CHAMPIGNY-S-MARNE (SEINE) TÉL. 472-87-40 TÉLEX. CHAMPAL CHAMP 23.884

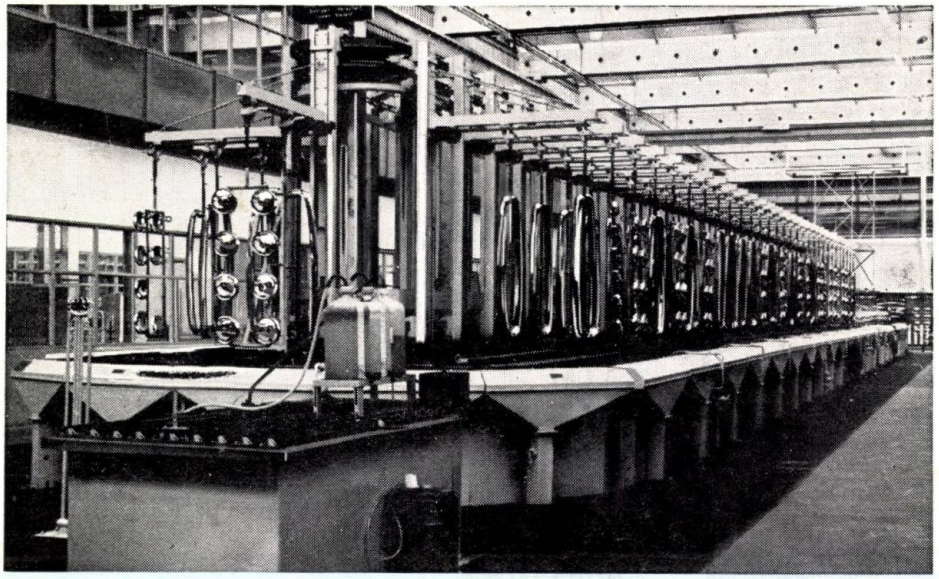
Doresc să primesc fără angajament din partea mea :

- ■ **O DOCUMENŢATIE DETAILATĂ**
- ■ **VIZITA DUMNEAVOASTRĂ**

■ *Marcaţi cu o cruce căsuţa corespunzătoare*

PUB. AL DCVM 17.65

NUMELE
SOCIETATEA
ADRESA
TELEFON



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează:

Produse cu destinație specială

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.
Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositcrire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.
Baie de zincare „Helios" ZF—TR.
Baie de zincare „Helios" ZF.
Baie de cositorire strălucitoare „Stannastar".

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen

G. m. b. H. & Co. KG

Spezialfabrik für Galvanotechnik

Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

REPUBLICA FEDERALĂ GERMANĂ

COMPRIMAREA GAZELOR FĂRĂ LUBRIFIANT

INDUSTRII CHIMICE

COMPRESOARE CU MEMBRANĂ

pentru toate gazele perfect pure presiuni pînă la **2 000 kg/cm².**

Modele în oțel inoxidabil, monel, titan etc., pentru **gaze corosive**

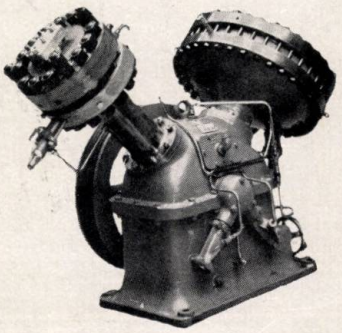
cu cap independent pentru gaze **periculoase sau radioactive**

COMPRESOARE

și

POMPE DE CIRCULAȚIE

cu membrană pentru orice gaz la toate presiunile



CORBLIN

78—80 Boulevard Saint Marcel
Paris (5°), telefon 707—35—19
FRANCE
Telex 25905 Corblin Paris

ENERGIE NUCLEARĂ

POMPE CU MEMBRANĂ

pentru orice lichide, toate presiunile,

cu debit fix sau reglabil în mers, cu cap independent pentru lichide **periculoase sau radioactive.**

POMPE DOZATOARE

cu membrană la toate presiunile

PULSOMETRE CU MEMBRANĂ

amplitudine și frecvență reglabile

C.I.P.S.
apele
murdare
pericol pentru toți!

1966 APR 1

COLOROM
CODLEA

Coloranți pentru industria textilă și de pielărie, produse intermediare, hîrtie heliografică, produse ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLORANȚI SEMÎLÎNĂ

COLORANȚI LACROCEL